Lietuvos Universiteto Matematikos - Gamtos Fakultetas

ELEMENTARINIS
KOKYBINIS ANALIZIS

Parašė

FILYPAS BUTKEVIČIUS

LIETUVOS UNIVERSITETO
NEORGANINĖS CHEMIJOS E. O. PROFESORIUS

Tekste 21 fig.

KAUNAS ∴ ∴ ∴ ∴ 1929

Lietuvos Universiteto Matematikos - Gamtos Fakultetas

Elementarinis
Kokybinis Analizis

Parašė
FILYPAS BUTKEVIČIUS
Lietuvos Universiteto Neorganinės Chemijos e. o. Profesorius

Tekste 21 fig.

KAUNAS ∴ ∴ ∴ ∴ 1929

„Spindulio“ B-vės spaustuvė, Kaunas, Miško g-vė 11 Nr.

PRATARTIS.

Ši knyga skiriama vartoti kaipo bendro kokybinio analizio vadovėlis. Išėjo ji gana plati, nes autoriui reikėjo atsižvelgti į tai, jog lietuvių kalba neorganinės chemijos srity labai mažai tėra literatūros; reikėjo tat įdėti ir tokių skyrių, kurie paprastai užtinkami neorganinės chemijos vadovėly. Kadangi ryšium su šiuo knygos turinys žymiai išaugo, teko trumpinti jis kitose vietose. Taip, antai, teko išleisti retieji elementai, nors jie ir sudarytų čia labai įdomų skyrių. Taip pat nepanagrinėti čia ir specialūs metodai, kurie vartojami maisto produktų analizy, teismo analizy ir t. t. Taigi, skaitytojas nėras čia, pavyzdžiui, nei Marsh'o metodo arsenikui aptikti, nei Mitscherlich'o metodo fosforui aptikti; tiesą pasakant, visi tokie specialūs metodai, autoriaus manymu, mažai tereikalingi bendrame analizio kurse.

Autorius jaučia reikalo kiek pasiaiškinti del chemijos reakcijų gausingų lygčių. Dalykas čia tas, kad daugelis jų turi reikšmės tik kaipo apytikrės schemos vykstantiems procesams apibūdinti. Paimsime kad ir tokį pavyzdį: gryno geležies(II) cianido § 334 sąlygomis (žiūr. pusl. 220) dar niekuomet ir nepasisekė pagaminti, nes čia nuosėdose, be geležies, bus dar ir kalio (event. ir kitų kationų) priemaišų. Autoriaus vis delto ryžtasi rašyti čia reakcijos lygtį, kad tik būtų atvaizduota vyriausioji reakcijos kryptis.

Pagaliau, autoriui rūpi pabrėžti dar toksai dalykas. Kokybinio analizio tikslams pasiekti gali būti vartojami labai įvairūs atskyrimo ir identifikavimo metodai; taigi, analizio eiga gali būti vykdoma įvairiais keliais. Viena tačiau reikia turėti galvoj: pradedančiam analitikui būtinai reikia iš pradžių praktiškai išmokti tiksliai vykdyti analizį pagal vieną kurį metodą ir tik paskui jau galima imtis modifikuoti jis ar net visai pakeisti. Taip pat patartina iš pradžių kreipti dėmesį tik į tas atskiras (kationų ir anionų) reakcijas, kurios reikalingos bus preliminariniam substancijos ištyrimui ir pasirinktajai analizio eigai, o kitas atskiras reakcijas geriau palikti tolimesniam laikui*).

*) Pradedančiam galima, bendrai imant, apleisti reakcijos visų tų paragrafų, kurie yra atspausdinti petitu arba pažymėti žvaigždelės ženklu.

Sią knygą rašant autoriaus buvo vadovautasi savo 7-ių metų laboratorijos prityrimu; be to, buvo plačiai naudotasi esamąja periodine literatūra ir atsižvelgta į paskutinį dešimtį išleistus atskirus veikalus kokybinio neorganinio analizio srity. Tokių veikalų ypač pažymėtini:

Dr. Wilhelm Böttger, Qualitative Analyse. Leipzig: W. Engelmann 1925.

Arthur Amos Noyes and William Crowell Bray, A system of qualitative analysis for the rare elements. New York: Macmillan 1927.

Laikau savo malonia pareiga tarti padėkos žodį visiems savo kolegoms ir draugams, kurie prisidėjo prie šio darbo. Ypač karštą ir nuoširdų ačiū turiu pareikšti prof. Pr. Dovydaičiui, žiūrėjusiam viso šio veikalo kalbą ir prof. A. Purėnui už maloniai man visą laiką teikiamus nurodymus ir patarimus — be jų draugiškos paramos šis darbas tikrai nebūtų dar buvęs baigtas. Labai daug padėjo man ir p. inž. Br. Prapuolenis, skaitydamas korektūrą ir teikdamas naudingų kritiškų pastabų del paties teksto.

Pagaliau pareiškiu gilios padėkos Matematikos - Gamtos Fakultetui, kuris rado esant galima išleisti šį mano veikalą.

F. Butkevičius.
Lietuvos Universiteto
Neorganinės Chemijos Laboratorijos Vedėjas.

Kaunas, 1929 m.

TURINYS.

I. Dalis — Bendroji.

II. Dalis — Preliminarinis (paruošiamasis) substancijos ištyrimas.

III. Dalis — Laboratorijos manipuliacijos.

IV. Dalis — Metalų analizis.

I. DALIS — BENDROJI.

ĮVADAS.

§ 1. KOKYBINIO ANALIZIO tikslas — trumpiausiu keliu tiksliai nustatyti, kurių dalių, t. y. kurių elementų, junginių ir jonų yra tiriamojoj substancijoj. Jau iš pat pradžių tenka čia pažymėti, kad, pasinaudojant paprastais kokybinio analizio metodais, toli gražu nevisuomet galima sužinoti, kurie neorganiniai junginiai yra įėję į tiriamąjį mišinį; vietoj to dažnai tik konstantuojami elementai ir nustatomos jonų rūšys.

Kai kuriais atvejais kokybinis analizis teikia tam tikrų nurodymų ir apie substancijos sudėtį kiekio atžvilgiu, t. y. apie tai, kokiais reliatyviais kiekiais dalyvauja tiriamojoj substancijoj kiekvienas jos komponentas.

Tiriamosios substancijos dalys kartais galima pažinti tiesioginiu būdu, „iš uždavinio", o dažniau tenka pirma suskirstyti komponentai į grupes, kai kada net visai jie izoliuoti ir tik tuomet atlikti identifikuojamosios reakcijos. Bendrai imant, kokybinio analizio eigoj tiriamosios substancijos komponentai paverčiami galų gale tokia forma, kad išeitų aikštėn jų skirtingos, specifinės savybės.

NOMENKLATŪRA ir VARTOJAMIEJI ŽENKLAI.

§ 2. JUNGINIŲ NOMENKLATŪRA. — Kadangi neorganinių junginių nomenklatūra nėra dar visai nusistojusi, tenka truputį paaiškinti vartojamieji šiame vadovėly terminai.

I. Sudarant paprastos druskos pavadinimą, pradžioj dedamas metalas, o paskui rūgšties radikalas.

II. Rūgšties radikalo pavadinimo galūnės yra įvairios, destis koks centrinio atomo radikale oksidacijos laipsnis, ir būtent: a) viduriniam oksidacijos laipsniui žymėti vartojama „-atas", b) mažesniam oksidacijos laipsniui žymėti vartojama „-itas", c) o mažiausiam oksidacijos laipsniui žymėti vartojama „-idas"; be to, aukščiausiam oksidacijos laipsniui žymėti vartojamas priešdėlis „per-", o menkesniam — „hipo-".

Pavyzdžiai:

$K_2S_2O_8$ — kalio per sulfatas,
K_2SO_4 — kalio sulf at a s,
K_2SO_3 — kalio sulf i t a s,
$K_2S_2O_4$ — kalio h i p o sulfitas,
K_2S — kalio sulf i d a s.

III. **Metalų valentingumo skaičiui druskose, hidroksiduose žymėti dažniausiai vartojami romėnų skaitmenys.**

Pavyzdžiai:

$HgCl_2$ — gyvsidabrio (II) chloridas (tarti: divalenčio gyvsidabrio chloridas),
$SnCl_4$ — alavo (IV) chloridas (tarti: tetravalenčio alavo chloridas).

Tačiau, sudarant druskų pavadinimus, galima vadovautis ir formulomis, jeigu tik molekulose nebūtų elemento oksigeno *); čia vartojami **paprastieji** skaitmenys.

Pavyzdžiai:

$SnCl_2$ — alavo 2-chloridas (tarti: alavo dichloridas),
$SnCl_4$ — alavo 4-chloridas (tarti: alavo tetrachloridas).

IV. **Sulfidams ir oksidams vadinti yra taip pat dvi sistemos.**

a) Vadovautis **valentingumo skaičiumi**, reiškiant jį romėnų skaitmenimis.

Pavyzdžiai:

Fe_2O_3 — geležies (III) oksidas (tarti: trivalentės geležies oksidas),
Mn_2O_7 — mangano (VII) oksidas (tarti: heptavalenčio mangano oksidas).

b) Vadovautis **formulomis**, vartojant **paprastuosius** skaitmenis.

Pavyzdžiai:

Fe_2O_3 — 2-geležies 3-oksidas (tarti: digeležies trioksidas),
Fe_3O_4 — 3-geležies 4-oksidas (tarti: trigeležies tetroksidas),
FeS_2 — geležies 2-sulfidas (tarti: geležies disulfidas),
Fe_2S_3 — 2-geležies 3-sulfidas (tarti: digeležies trisulfidas).

P a s t a b a.— Kur negali kilti abejonių del valentingumo skaičiaus, ten skaitmenys visai išleidžiami.

Pavyzdžiai:

ZnO — cinko oksidas,
Al_2O_3 — aliuminio oksidas.

V. **Kompleksinių junginių** pavadinimai sudaromi tokiu būdu, kad **centrinis** komplekso **elementas** dedamas komplekso pradžioj.

*) Jei druskoje esti oksigeno, tai prefiksai „di-", „tri-", „tetra-", „penta-" ir t.t. vartojami tik poli-rūgščių druskoms: $Na_2Cr_2O_7$ — natrio dichromatas, $Na_2B_4O_7$—natrio tetraboratas, KB_5O_8—kalio pentaboratas ir t.t.

Pavyzdžiai:

$K_3[Co(NO_2)_6]$ — kalio kobalto (III) heksanitritas (tarti: kalio trivalenčio kobalto heksanitritas),

$K_4[Fe(CN)_6]$ — kalio geležies (II) heksacianidas (tarti: kalio dvivalentės geležies heksacianidas).

VI. Turint reikalo pavadinti ne druska, bet pati rūgštis, vartojamas priešdėlis „hidro-".

Pavyzdžiai:

$H_2S_2O_8$ — di h i d r o persulfatas,

H_2SO_4 — di h i d r o sulfatas (paprastai: sieros rūgštis),

H_2SO_3 — di h i d r o sulfitas,

$H_2S_2O_4$ – di h i d r o hiposulfitas,

H_2S — di h i d r o sulfidas.

VII. Vadinamoms rūgščioms druskoms pavadinti taip pat vartojamas priešdėlis „hidro-", dedant jį tuojau po metalo.

Pavyzdžiai:

$KHSO_4$ — kalio h i d r o sulfatas,

NaH_2PO_4 — natrio di h i d r o fosfatas,

KHS — kalio h i d r o sulfidas.

§ **3.** KAI KURIE ŽENKLAI. — a) $\uparrow$ = reakcijos produktai **išeina garais ar dujomis.**

b) $\downarrow$ = reakcijos produktai **išeina nuosėdomis.**

c) **Konc.** = aukštos koncentracijos.

P a s t a b a.— Vartojamųjų analitinėj laboratorijoj vadinamųjų konc. mineralinių rūgščių koncentracijos, paprastai imant, yra tokios:

konc. druskos rugšties (hidrochlorido) — arti 36%,

konc. azoto rūgšties (hidronitrato) — arti 63%,

konc. sieros rūgšties (dihidrosulfato) — arti 98%.

§ **4.** KAI KURIE TERMINAI. — a) **Reagentas** — substancija, kuria veikia tiriamąją substanciją tam tikrai reakcijai gauti.

b) **Vandeninis tirpalas** — skystas homogeninis substancijų **mišinys,** sudarytas suleidžiant vandenį su kitomis substancijomis.

P a s t a b a.— Šiame kurse vandeninis tirpalas dažnai bus vadinamas trumpai: tirpalas.

c) **Normalingumas.— Ištirpusiųjų substancijų koncentracijos** dažnai reiškiamos **normalingumais,** būtent:

1-n o r m a l i u — 1-N — vadina tokį tirpalą, kurio v i e n a m e l i t r e yra ištirpusios substancijos 1 g r a m e k v i v a l e n t a s.

2-normaliu — 2-N — vadina tokį tirpalą, kurio viename litre yra ištirpusios substancijos 2 gramekvivalentu ir t. t.
Pavyzdžiai.

Normalingumas.	Junginys.	Kiekis gramais viename tirpalo litre.
2-N	HCl	2.36,47
2-N	H_2SO_4	98,09
0,1-N	$Ba(OH)_2$	171,42/20
2-N	$NaOH$	2.40,01
1-N	$Al_2(SO_4)_3.18H_2O$	666,42/6
1-N	$Na_2S_2O_3.5H_2O$	248,22/2
1-N	H_3PO_4	98,06/3
1-N	$KMnO_4$	158,03

d) **Oksiduojančiųjų ir redukuojančiųjų substancijų tirpalų normalingumas.**— Normalingumas čia turi visai kitą prasmę: **1-normaliu — 1-N** — vadina šiais atvejais tokį tirpalą, kurio vienas litras gali **atpalaiduoti** (kai turima oksiduojanti substancija), ar **suimti** (kai turima redukuojanti substancija) **pusę gramatomo oksigeno.** Suprantamas dalykas, kad pusei gramatomo oksigeno čia prilygsta vienas gramatomas palaido chloro, jodo, fluoro ir t.t.

Pavyzdžiai.

Normalingumas*).	Junginys.	Kiekis gramais viename tirpalo litre.
1-N	H_2O_2	34,02/2
1-N	$KMnO_4$	158,03/5
0,1-N	H_2S	34,09/20
1-N	$Na_2S_2O_3.5H_2O$	248,22
1-N	$K_2Cr_2O_7$	294,2/6

Pastaba.— Šiame vadovėly toliau vartojamoji normalingumo sąvoka beveik visuomet atatiks punkto c) interpretaciją.

*) Svarbu pažymėti, kad oksiduojančių ir redukuojančiųjų substancijų normalingumo nustatymas pareina nuo reakcijos rūšies, kurioj dalyvauja substancijos. Taip antai, reakcijoj: $2Na_2S_2O_3+J_2=2NaJ+Na_2S_4O_6$, viena $Na_2S_2O_3.5H_2O$ molekula redukuoja vieną palaido jodo atomą - J iki jodido jono - $\bar{J}$, vadinasi jodometrijos reikalams pavartota $Na_2S_2O_3.5H_2O$ molekula turi tik vieno redukuojančio vieneto galią. Savaime suprantama, kad kitų oksidatorių atžvilgiu natrio tiosulfatas - $Na_2S_2O_3.5H_2O$ gali rodyti visai kitą redukcijos galią ir, ryšiumi su šiuo, 1-N natrio tiosulfato tirpalo viename litre gali būti ne 1 grammolekula, bet kitas kiekis.

e) Aqua regia — konc. azoto rūgšties 1 dalies ir konc. druskos rūgšties 3 dalių mišinys. Turi didelę oksidacijos galią ir tirpina tauriuosius metalus - Au, Pt.

§ 5. KAI KURIOS DARBO TAISYKLĖS.

I. Prieš atliekant identifikacijos ar atskyrimo reakciją, reikalinga susipažinti su reakcija ne tik teoriškai, bet ir praktiškai. Ypač naudinga yra daryti lygiagrečiai mėginimai: vienas—su tiriamąja substancija, spėjamam elementui ar jonui identifikuoti; antras — su žinomo junginio tam tikru kiekiu, reakcijų išdavoms, t. y. nuosėdoms, spalvai, kvapui ir t.t., sulyginti.

Pastaba.— Geriau yra pagrindingai susipažinti tik su viena identifikacijos reakcija, negu paviršutiniškai — su jų keleta.

Praktikantas būtinai turi bandymo keliu patikrinti, kad rekomenduojamasis metodas tinka tam tikram jonui pažinti ar atskirti; kas neturi tam reikalingos ištvermės, geriau padarytų, jeigu visai pamestų lankęs chemijos laboratoriją.

II. Sistemingam analiziui reikia vartoti sauso mišinio 0,2—0,3 gr.; o atskiroms identifikacijos reakcijoms — sauso mišinio trupinėlis, arba skystimo 1—2 lašu; kai yra reikalo paimti reakcijai daugiau substancijos, apie tai įsakmiai nurodyta metodo aprašyme.

Pastaba.— Vartojant tikrai nedidelius substancijos kiekius, visas analizis (kationams ir anionams aptikti) galima atlikti 3—6 valandų tarpe ir tai visai nesiskubinant, tuo tarpu praktikantai paprastai užtrunka 1—2 dienas, nes darban ima net iki 1 gr. (!) substancijos.

III. Jeigu įsakmiai nenurodyta, kad reikia paimti koncentruotos rūgšties, tai vartotina tik praskiesta, t. y. 2-N rūgštis.

IV. Reakcijoms reikia vartoti tik švarūs indai ir, apskritai, reikia švariai laikyti darbo vieta ir darbo inventorius.

V. Reikia atsargiai elgtis su konc. rūgštimis, ypač su konc. sieros rūgštimi. Norint praskiesti konc. sieros rūgštį vandeniu, reikia pilti rūgšties mažomis porcijomis į gerai ataušintą skystimą.

Ypač didelio atsargumo reikalauja operacijos su HF, Br_2, KCN, HCN, $HgCl_2$, As -junginiais ir kitais nuodais.

VI. Vartojant reagentus iš bendrų bonkučių, reikia turėti galvoj:

a) kad paimtų iš bonkučių reagentų (skystimo ar miltelių) niekuomet nededa atgal į bonkutę;

b) kad niekuomet nepalieka ilgesniam laikui bonkučių atkimštų;

c) kad niekuomet platinos vielos, magnezijos ar stiklo lazdelių negramzdina į bonkutę su reagentu;

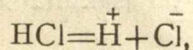
d) kad bonkučių kamščius laiko visuomet švarius.

VII. Darbą dirbant reikia rašyti trumpas dienynas, pažymint substancijas ir reakcijų išdavas. Būtinai pažymėtina dienyne data (diena ir valanda).

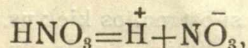
ELEKTROLITAI.

§ 6. Rūgštys, šarmai, druskos pasižymi tuo, kad jų vandeniniai tirpalai praleidžia elektros srovę ir duodasi elektros srovės skaidomi. Šios rūšies substancijos vadinasi elektrolitai. Elektros laidumas aiškinamas čia taip, kad vandeniniame tirpale sakytų substancijų dalelės dezintegruojasi (daugiau ar mažiau) iki poliarinių kūnelių, vadinamųjų jonų, kurių vieni yra įelektrinti teigiamai, o kiti neigiamai.

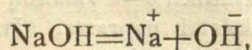
Pavyzdžiai:



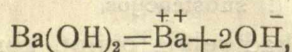
$HCl = \overset{+}{H} + \overset{-}{Cl},$



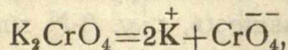
$HNO_3 = \overset{+}{H} + \overset{-}{NO_3},$



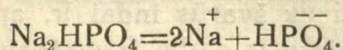
$NaOH = \overset{+}{Na} + \overset{-}{OH},$



$Ba(OH)_2 = \overset{++}{Ba} + 2\overset{-}{OH},$



$K_2CrO_4 = 2\overset{+}{K} + \overset{--}{CrO_4},$



$Na_2HPO_4 = 2\overset{+}{Na} + \overset{--}{HPO_4}.$

Leidžiant elektros srovę per vandeninį tirpalą, esantieji čia teigiamieji jonai ($\overset{+}{K}$, $\overset{+}{H}$, $\overset{+}{Na}$, $\overset{++}{Ba}$ ir t.t.) keliauja katodo linkui ir, palietę katodą, netenka, bendrai imant, savo teigiamosios elektros pertekliaus; tuo pačiu metu neigiamieji jonai ($\overset{-}{Cl}$, $\overset{-}{OH}$, $\overset{-}{NO_3}$, $\overset{--}{CrO_4}$ ir t.t.) keliauja anodo linkui ir, palietę anodą, bendrai imant, netenka savo neigiamosios elektros pertekliaus.

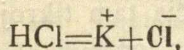
Neigiamieji jonai vadinami **anionais**, o teigiamieji — **kationais**.

§ **7. Jonai.** — Taigi, jonai yra **atomai**, ar **atomų kompleksai**, įelektrinti teigiamai ar neigiamai. Tiksliau būtų sakyti, kad jonai turi arba neigiamos elektros, t. y. elektronų, perteklių, arba neigiamos elektros, t. y. elektronų, nepriteklių. Čia reikia atkreipti dėmesį į tai, kad pavieniai elementų atomai susidaro iš elektros atomų ir kad neigiamosios elektros atomų, t. y. elektronų, skaičius ir suskirstymo būdas nepaprastai smarkiai veikia elemento chemiškas savybes. Taigi, pigu suprasti, kad **jonų ir neutralių atomų savybės gali griežtai skirtis nuo vienos kitų**. Ir iš tikrųjų, palaidas kalis, antai, rodo visai ką kita, negu kalio jonas - $\overset{+}{K}$.

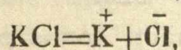
Vykstančios vandeniniuose tirpaluose reakcijos dažnai gali būti suprastos kaip jonų reakcijos, kitais sakant, jos gali būti aiškinamos tąja prasme, kad čia pranyksta vienos rūšies jonai, arba kad susidaro jonų kombinacijos.

Toks, antai, faktas, kad įvairių chloridų*) - HCl, KCl, $MgCl_2$ ir t.t. praskiestuose vandeniniuose tirpaluose sidabro druskos - $AgNO_3$, $AgNO_2$, Ag_2SO_4 ir t.t. visuomet išskiria tas pačias sidabro chlorido - AgCl nuosėdas, galima šiaip aiškinti.

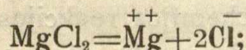
Sakytieji chloridai duoda chlorido jonų - $\overset{-}{Cl}$ pagal schemas:



$$HCl=\overset{+}{K}+\overset{-}{Cl},$$

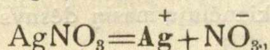


$$KCl=\overset{+}{K}+\overset{-}{Cl},$$



$$MgCl_2=\overset{++}{Mg}+2\overset{-}{Cl};$$

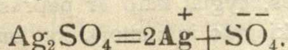
tuo tarpu, sidabro druskos duoda sidabro jonų:



$$AgNO_3=\overset{+}{Ag}+\overset{-}{NO_3},$$



$$AgNO_2=\overset{+}{Ag}+\overset{-}{NO_2},$$



$$Ag_2SO_4=2\overset{+}{Ag}+\overset{--}{SO_4}.$$

Kilęs iš bet kurio chlorido (HCl, KCl, $MgCl_2$) chlorido jonas - $\overset{-}{Cl}$, būdamas visuomet tas pats, vienodai reaguos su si-

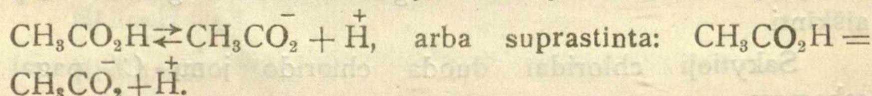
*) Čia kalbama tik apie elektrolitus.

dabro jonu - $\overset{+}{Ag}$, kuris taip pat gali būti bet kurios kilmės. Šios reakcijos išdavos visuomet tos pačios — sidabro chloridas - AgCl (nuosėdos).

SILPNIEJI ELEKTROLITAI.

§ 8. Esti daug substancijų, kurių vandeniniai tirpalai pasižymi, sulyginti, blogu elektros laidumu ir, be to, turi dar kitų tokių savybių, kurios lygiai, kaip ir blogas elektros laidumas, verčia manyti, kad tenai yra labai maža jonų. Tokie junginiai vadinami silpnais elektrolitas. Pavyzdžiai: acto rugštis - CH_3CO_2H, amonio hidroksidas - $[NH_4]OH$, hidrosulfidas - H_2S, boro rūgštis - H_3BO_3 ir t.t.

Silpnųjų elektrolitų tirpaluose **tarp sveikųjų molekulų ir atsiskyrusių jonų** susidaro tam tikra **pusiausvira**, kurioj susiskaidžiusių molekulų dalies dydis, kitaip sakant, silpno elektrolito disociacijos laipsnis pareina nuo praskiedimo. Toji pusiausvira yra analogiška su paprastųjų chemijos reakcijų pusiausvira; taigi, **elektrolitinės disociacijos reakcija rašoma tokiu pat būdu, kaip ir paprastosios chemijos reakcijos**. Pavyzdžiui, acto rūgšties - CH_3CO_2H disociacijos reakcija išreiškiama lygtimi*):



$CH_3CO_2H \rightleftarrows CH_3C\overset{-}{O_2} + \overset{+}{H}$, arba suprastinta: $CH_3CO_2H = CH_3C\overset{-}{O_2} + \overset{+}{H}$.

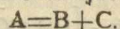
Reakciją rašant turima galvoj, kad čia tam tikroj pusiausviroj koegzistuoja junginio molekulos ir jonai.

Kalbamoji reakcija eina, praktiškai imant, tomis pačiomis taisyklėmis, kaip ir paprastosios chemijos reakcijos, vadinasi, **čia galima taikinti ir veikiančiųjų masių dėsnys.**

§ 9. **Veikiančiųjų masių dėsnys.** — Veikiančiųjų masių dėsnys (elementariškai) aiškinamas tokiu būdu.

*) Elektrolitinės disociacijos reakcijos, lygiai kaip ir paprastosios chemijos reakcijos, bendrai imant, neina iki galo ir sustoja, kai bus pasiekta tam tikros pusiausviros būklė; taigi, kalbamoms reakcijoms reikšti reikalinga būtų beveik visuomet vartoti pusiausviros ženklas: „$\leftrightarrows$“, tačiau rašymui suprastinti dažniausiai vartojamas vietoj to ženklas: „$=$“. Pavyzdžiui, užuot parašę: $PCl_5 \rightleftarrows PCl_3 + Cl_2$, paprastai rašo: $PCl_5 = PCl_3 + Cl_2$.

Paimsime disociacijos reakciją:



$$A=B+C.$$

Molekulų A skilimo greitumas - V_A yra proporcingas molekulų A koncentracijai - [A], vadinasi:

$$V_A=K_1.[A]$$

O reakcijos B+C=A greitumas, kai iš molekulų B ir C vėl pasidaro molekulų A, yra proporcingas molekulų B koncentracijai - [B] ir, be to, yra proporcingas molekulų C koncentracijai - [C]. Iš to eina, kad kalbamas greitumas yra proporcingas koncentracijų molekulų B ir C sandaugai - [B].[C], kitaip sakant:

$$V_{(B.C)}=K_2.[B].[C].$$

Aiškus dalykas, kad reakcijos pusiausvira čia bus pasiekta tik tuomet, kai

$$V_{(A)}=V_{(B,C)},$$

tai yra, kai molekulų A, skylančių laiko vienete į molekulas B ir C, skaičius vėl patampa lygus skaičiui molekulų A, pasidarančių laiko vienete iš molekulų B ir C.

Iš lygties:

$$V_{(A)}=V_{(B,C)},$$

eina, kad $K_1.[A]=K_2.[B] [C]$,

arba: $\frac{K_1}{K_2}=\frac{[B].[C]}{[A]}$,

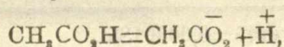
o galutinai: $K=\frac{[B].[C]}{[A]}$.

Tokiu būdu gauname lygtį, kuri nustato **kiekybinius** substancijų A, B ir C koncentracijų santykius.

P a s t a b a.— Koncentracijai žymėti vartojami yra [ ] skliaustai

§ 10. Veikiančiųjų masių dėsnio taikinimas silpnam elektrolitui – acto rūgščiai.— Kad silpniems elektrolitams galima taikinti veikiančiųjų masių dėsnys, rodo acto rūgšties pavyzdys.

Taikindami čia reakcijai:



$$CH_3CO_2H=CH_3\overset{-}{CO_2}+\overset{+}{H},$$

veikiančiųjų masių dėsnį gauname:

$$(1) \quad \frac{[CH_3\overset{-}{CO_2}].[\overset{+}{H}]}{[CH_3CO_2H]}=K.$$

Parašysime šią lygtį, pavartoję koeficientą α, kuris reiškia acto rūgšties grammolekulos disociuotąją dalį, kitaip sakant, α reiškia disociacijos laipsnį.

Prileisime dabar, kad acto rūgšties tirpalo V litruose yra acto rūgšties 1 grammolekula, t. y., kad acto rūgšties tirpalo koncentracija yra $\frac{1}{V}$ grammolekulos. Tuomet hidrogeno jonų koncentracija - $[\overset{+}{H}]$ bus

$\frac{\alpha}{V}$, acetato jonų koncentracija - $[CH_3\overline{CO_2}]$ taip pat bus $\frac{\alpha}{V}$, o nedisociuotos į jonus acto rūgšties koncentracija - $[CH_3CO_2H]$ bus $\frac{1-\alpha}{V}$.

Įdėdami šiuos ženklus į lygtį (1), gauname:

$$\frac{\frac{\alpha}{V}\cdot\frac{\alpha}{V}}{\frac{1-\alpha}{V}}=K,$$

arba: (2) $$\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)V}=K.$$

Iš eksperimento eina, kad keičiant acto rūgšties koncentraciją, pasikeičia ir α - disociacijos laipsnis, bet tai turi įvykti taip, kad K pasilieka apytikriai pastovus skaičius*).

Tai įrodyti gali žemiau dedamieji eksperimentiniu keliu gautieji daviniai.

Acto rūgštis - CH_3CO_2H (25C).

Tirpalo tūris - V, kuriame yra CH_3CO_2H 1 grammolekula.	Disociacijos laipsnis - α.	Disociacijos konstanta - $K=\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)V}$.
13,57 litrų	0,0157	0,00001845
27,14 „	0,0222	0,00001851
54,28 „	0,03118	0,00001849
108,56 „	0,0438	0,00001849
434,2 „	0,08568	0,00001849
868,4 „	0,119	0,00001850
1737,0 „	0,1641	0,00001854
3474,0 „	0,2236	0,00001855
6948,0 „	0,3013	0,00001870

Vidurinė K vertė=0,0000185.

Taigi, matome, kad disociacijos konstanta - K, nors ir ne visai tiksliai, vis delto išsilaiko pastovi — arti 0,0000185. Aukštesnėse koncentracijose, t. y. mažesniuose tūriuose - V, kalbamos konstantos vertė yra mažesnė. Tokiu būdu, kadangi disociacijos konstanta - K tikrai pasirodė esanti pastovi, tai veikiančiųjų masių dėsnio reikalavimai, išreikštieji lygtimi (2), yra patenkinti, nes eksperimentas nurodo, jog **V (tūris) ir α (disociacijos laipsnis) visuomet keičiasi tokiu būdu, kad K tikrai yra pastovus skaičius**

*) Apie metodus, kuriais galima surasti elektrolitų disociacijos aipsnis tr disociac ijos konstanta, kalbama teorinės chemijos vadovėliuose.

Pastaba.— Skaičiais pailiustruotasis veikiančiųjų masių dėsnio taikinimas silpnam elektrolitui — acto rūgščiai neduoda gerų rezultatų, kai turima stiprūs elektrolitai. Galima prileisti, kad stiprių elektrolitų tirpaluose yra sveikų, nedisociuotų molekulų, galima atatinkamu būdu nustatyti „disociacijos laipsnis" ir, pasinauduojant formula: $\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)V} = K$, išskaičiuoti tariamoji konstanta K, bet kai tik bus pakeista koncentracija, K tuojau įgauna kitą vertę, vadinasi, nustoja buvus pastovus skaičius; taigi, pastovaus skaičiaus, „disociacijos konstantos" negaunama, ir veikiančiųjų masių dėsnys čia negalioja.

Pažymėtina, kad ir silpniems elektrolitams veikiančiųjų masių dėsnys galima taikinti tik apytikriai.

§ 11. Pagal **klasiškąją Arrhenius'o elektrolitinės disociacijos teoriją**, stiprieji **elektrolitai** (stipriosios rūgštys, stiprieji šarmai, druskos) vandeniniuose tirpaluose **yra plačiai, bet vis delto ne visai susiskaidę į jonus:** disociacijos laipsnis eina didyn, augant praskiedimui; tai galima matyti iš žemiau dedamos lentelės.

Druskos vidurinis disociacijos laipsnis (18^0 C).

Praskiedimas litrais	Disociacijos laipsnis druskoms MeX_2 ($MeX_2 \rightleftharpoons \overset{++}{Me} + 2\overset{-}{X}$)	Disociacijos laipsnis druskoms MeX ($MeX \rightleftharpoons \overset{+}{Me} + \overset{-}{X}$).
1	0,58	0,75
5	0,71	0,83
10	0,75	0,85
100	0,88	0,93
1000	0,96	0,97

Reikia tačiau pastebėti, kad stipriems elektrolitams negalima taikinti veikiančiųjų masių dėsnio: augant praskiedimui, „disociacijos laipsnis" pasikeičia taip, kad „disociacijos konstantos" pastovumas neišsilaiko.

§ 12. **Kai del silpnųjų elektrolitų, tai čia yra galimybės taikinti tam tikrose ribose veikiančiųjų masių dėsnys ir kalbėti apie disociacijos konstantą.**

(i) Žemiau dedamoj lentelėj patiekiamos kai kurių silpnų rūgščių disociacijos konstantos 18^0 C, kurios atatinka lygtį $K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)V}$, kur α yra disociacijos laipsnis, o V yra skaičius tirpalo litrų, kuriuose yra elektrolito viena grammolekula, event. vienas gramjonas.

Disociacija.	Disociacijos konstanta - $\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)V} = K$.	Hidrogeno jonų koncentracija*) - $[\overset{+}{H}]$, kai praskiedimas yra 10 litrų (V=10).
$H_2CO_3 = \overset{+}{H} + H\overset{-}{CO_3}$	3.10^{-7}	$1,23 . 10^{-4} = 10^{-3,91}$ (prisotintame tirpale)
$H\overset{-}{CO_3} = \overset{+}{H} + \overset{--}{CO_3}$	6.10^{-11}	
$H_3PO_4 = \overset{+}{H} + H_2\overset{-}{PO_4}$	9.10^{-3}	$3,04 . 10^{-2} = 10^{-1,5}$
$H_2\overset{-}{PO_4} = \overset{+}{H} + H\overset{--}{PO_4}$	2.10^{-7}	
$H\overset{--}{PO_4} = \overset{+}{H} + \overset{---}{PO_4}$	$3,6.10^{-13}$	
$H_3BO_3 = \overset{+}{H} + H_2\overset{-}{BO_3}$	$5,5.10^{-10}$	$7,41 . 10^{-6} = 10^{-5,13}$
$H_2S = \overset{+}{H} + H\overset{-}{S}$	6.10^{-8}	$7,75 . 10^{-5} = 10^{-4,1}$
$H\overset{-}{S} = \overset{+}{H} + \overset{--}{S}$	$1,2.10^{-15}$	
$HCH_3CO_2 = \overset{+}{H} + CH_3\overset{-}{CO_2}$	$1,8.10^{-5}$	$1,35 . 10^{-3} = 10^{-2,87}$
$H_2C_2O_4 = \overset{+}{H} + HC_2\overset{-}{O_4}$	$3,8.10^{-2}$	$6,55 . 10^{-2} = 10^{-1,18}$
$HC_2\overset{-}{O_4} = \overset{+}{H} + \overset{--}{CO_4}$	$4,9.10^{-5}$	
$H_2O = \overset{+}{H} + \overset{-}{OH}$	$1,1.10^{-16}$	$10^{-7,1}$ (gryname vandeny).

(ii) Taikindami amonio hidroksido (silpni šarmai) elektrolitinei disociacijai: $[NH_4]OH = [\overset{+}{NH_4}] + \overset{-}{OH}$, veikiančiųjų masių dėsnį, gaunąme 18° C:

$$\frac{\left[[\overset{+}{NH_4}]\right] . \left[\overset{-}{OH}\right]}{\left[[NH_4]OH\right]} = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)V} = 1,75.10^{-5}.$$

Iš čia eina, kad 0,1 · N amonio hidroksido (amoniako) tirpale $\left[\overset{-}{OH}\right] = 10^{-2,88}$.

P a s t a b a. — $\left[[NH_4]OH\right]$ yra čia, taip sakant, brutto koncentracija: ją sudaro molekulų NH_3 bei $[NH_4]OH$ koncentracijos.

* Suprantamas dalykas, koncentracija čia reiškiama gramjonų skaičiumi viename litre. Taip antai, jei 0,1 - N acto rugšties tirpale $[\overset{+}{H}] = 10^{-2,87}$, tatai reiškia, kad čia viename tirpalo litre yra $10^{-2,87} = 0,07413$ hidrogeno gramjonų, t. y. jonų pavidalu hidrogeno $1,008.10^{-2,87} = 0,07472$ gr.

§ 13. Pasinaudojant § 12 padėtomis disociacjos konstantomis, pigu surasti ir disociacijos laipsnis - α ir jonų $\overset{+}{H}$ ar $O\overset{-}{H}$ koncentracija.

Pavyzdys I.— Kokia yra hidrogeno jonų koncentracija - $[\overset{+}{H}]$ (t. y. kiek hidrogeno gramjonų viename litre), 0,25-N acto rūgšties vandeniniam tirpale?

Acto rūgšties disociacija atatinka lygtį:

$$\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)\,V} = 1{,}8\,.\,10^{-5}\,(18^0\,C);$$

0,25-N tirpalui V = 4, todel:

$$\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)4} = 1{,}8\,.\,10^{-5}.$$

Iš šios lygties gauname: $\alpha = 0{,}00845$.

Kadangi, toliau, mes turime 0,25-N tirpalą, tai $[\overset{+}{H}]$ jame bus $0{,}25\,.\,0{,}00845 = 0{,}00211 = 10^{-2,68}$.

Taigi, 0,25-N acto rūgšties tirpale $[\overset{+}{H}] = 10^{-2,68}$, vadinasi, 0,25-N acto rūgšties tirpalo viename litre yra $10^{-2,68}$ hidrogeno gramjonų.

Pavyzdys II.— Kokia yra hidroksilo jonų koncentracija - $[O\overset{-}{H}]$, (t. y. kiek hidroksilo gramjonų viename litre) 0,01-N amonio hidroksido vandeniniam tirpale?

Amonio hidroksido disociacija atatinka lygtį:

$$\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)V} = 1{,}75\,.\,10^{-5}\,(18^0\,C);$$

0,01-N tirpalui V = 100, todel:

$$\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)100} = 1{,}75\,.\,10^{-5}.$$

Iš šios lygties gauname: $\alpha = 0{,}041$.

Kadangi toliau, mes turime 0,01-N tirpalą, tai $[O\overset{-}{H}]$ jame bus $0{,}01\,.\,0{,}041 = 0{,}00041 = 10^{-3,38}$.

Taigi, 0,01-N amonio hidroksido tirpale hidroksilo jonų koncentracija - $[\bar{OH}] = 10^{-3,38}$, vadinasi, viename litre čia yra $10^{-3,38}$ hidroksilo gramjonų.

Pastaba.— Dedamieji §§ 11 ir 12 skaičiai del disociacijos laipsnio ir del jonų koncentracijos turi praktišką vertę tik apibrėžtose v sų, tirpale esančių elektrolitų koncentracijų ribose; sakytieji skaičiai netenka savo prasmės, kai visų, bendrai tirpale esančių elektrolitų koncentracijos bus didelės.

§ 14. Polihidrinių rūgščių disociacijos eiga.— Dihidrinės rūgštys - $C_2H_2O_4$, H_2SO_3, H_2CO_3, H_2O ir t.t., trihidrinės rūgštys - H_3PO_4, H_3AsO_4 ir t.t. disociuojasi laipsniais: iš pradžių atskyla vienas hidrogeno jonas, ir toji reakcija eina, palyginamai, sklandžiausiai; antrasis hidrogeno jonas atskyla daug sunkiau; o trečiasis — labai sunkiai.

Pavyzdys.— Fosforo rūgšties disociacija pirmoj stadijoj $H_3PO_4 = \overset{+}{H} + H_2P\bar{O}_4$, turi atatikti lygtį:

$$\frac{[\overset{+}{H}].[H_2P\bar{O}_4]}{[H_3PO_4]} = 9.10^{-3};$$

vadinasi, čia disociacija vyksta visai sklandžiai; šios disociacijos atžvilgiu fosforo rūgštis - H_3PO_4, yra vidutinio stiprumo rūgštis.

O antrąją disociacijos stadiją: $H_2P\bar{O}_4 = \overset{+}{H} + HP\bar{\bar{O}}_4$, atatinka lygtis:

$$\frac{[\overset{+}{H}].[H_2P\bar{\bar{O}}_4]}{[H_2P\bar{O}_4]} = 2.10^{-7};$$

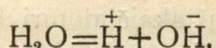
vadinasi, čia disociacija vyksta sunkiau; šios disociacijos atžvilgiu $H_2P\bar{O}_4$ **yra silpna rūgštis,** būtent, kiek silpnesnė už acto rūgštį.

Pagaliau trečiąją disociacijos stadiją: $HP\bar{\bar{O}}_4 = \overset{+}{H} + P\bar{\bar{\bar{O}}}_4$, atatinka lygtis:

$$\frac{[\overset{+}{H}].[P\bar{\bar{\bar{O}}}_4]}{[HP\bar{\bar{O}}_4]} = 3,6.10^{-13};$$

kalbamos disociacijos atžvilgiu $HP\bar{\bar{O}}_4$ yra viena silpniausiųjų rūgščių.

§ 15. Vandens kaipo elektrolito savybės.— Iš nepaprastai menko vandens elektros laidumo galima spręsti, kad elektrolitinė disociacija:



$$H_2O=\overset{+}{H}+\overset{-}{OH},$$

vyksta minimaliai; vadinasi, vanduo yra vienas silpniausiųjų elektrolitų. Tai ir rodo disociacijos konstanta:

$$\frac{[\overset{+}{H}].[\overset{-}{OH}]}{[H_2O]}=K_{H_2O}=1{,}1.10^{-16}\ (18^0\ C).$$

Kadangi, praktiškai imant, vandens nedisociuotos dalies koncentracija yra pastovi (pastovioj temperatūroj), tai galima čia kalbėt ir apie jonų sandaugos pastovumą; taigi:

$$[\overset{+}{H}].[\overset{-}{OH}]=P_{H_2O}=\text{const.}$$

Nesunku nustatyti ryšys tarp tų dviejų konstantų—K_{H_2O} bei P_{H_2O} ir surasti viena jų dviejų, kai antroji yra žinoma.

Lygtį: $$\frac{[\overset{+}{H}].[\overset{-}{OH}]}{[H_2O]}=1{,}1.10^{-16},$$

nurašome tokiu būdu, kad vietoj $[H_2O]$ dedame skaičių 55, kadangi viename vandens litre grammolekulų vandens, apytikriai imant, yra $\frac{1000}{18{,}016}=55$ (gramolekulų). Pasinaudoję šiuo skaičiumi gauname:

$$\frac{[\overset{+}{H}][\overset{-}{OH}]}{55}=1{,}1.10^{-16},$$

arba $$[\overset{+}{H}].[\overset{-}{OH}]=P_{H_2O}=10^{-14,2}\ (18^0\ C).$$

Besikeičiant temperatūrai, keičiasi ir jonų sandaugos vertė, kaip tai rodo čia dedamoji lentelė.

t^0 C	P_{H_2O}	$[\overset{+}{H}]=[\overset{-}{OH}]$
0^0	$10^{-14,9}$	$10^{-7,5}$
18^0	$10^{-14,2}$	$10^{-7,1}$
25^0	$10^{-13,9}$	$10^{-7,0}$
50^0	$10^{-13,2}$	$10^{-6,6}$
100^0	$10^{-12,2}$	$10^{-6,1}$

Iš lentelės eina, kad kylant temperatūrai, eina didyn jonų sandauga - P_{H_2O}; vadinasi, eina didyn ir hidrogeno jonų ir hidroksilo jonų koncentracijos; bendrai, vandens aktingumas aukštesnėj temperatūroj yra didesnis.

Ankščiau patiektieji skaičiai turi labai didelės reikšmės: iš jų eina, kad, pavyzdžiui, 25^0 C gryname neutraliame vandeny, hidrogeno jonų koncentracija - $[\overset{+}{H}]$ sudaro apytikriai 10^{-7}, t. y. 25^0 C viename gryno neutralaus vandens litre yra 10^{-7} hidrogeno gramjonų; aišku, kad tiek pat, t. y. 10^{-7}, yra čia ir hidroksilo gramjonų.

Taigi, kai praskiestas elektrolito vandeninis tirpalas yra 25^0 C neutralus, jame $[\overset{+}{H}] = 10^{-7}$; kai tirpalas rūgštus, tai $[\overset{+}{H}]$ yra didesnis, kaip 10^{-7}; kai tirpalas yra šarmingas, tai $[\overset{+}{H}]$ yra mažesnis, kaip 10^{-7}. Kitaip sakant, rūgščiame tarpe $[\overset{+}{H}] > [O\overset{-}{H}]$, neutraliame — $[\overset{+}{H}] = [O\overset{-}{H}]$, o šarmingame — $[\overset{+}{H}] < [O\overset{-}{H}]$.

Pavyzdžiai.— (i) Suleidžiant 100 $cm.^3$ 0,1 - N acto rūgšties tirpalo su 100 $cm.^3$ 0,1 - N natrio šarmų tirpalo, gaunamas skystimas, kuriame $[\overset{+}{H}] = 10^{-8,87}$. Kadangi $10^{-8,87} < 10^{-7}$, tai eina, kad čia pasidaro silpnai šarmingas tirpalas.

(ii) Suleidžiant 100 $cm.^3$ 0,1 - N druskos rūgšties tirpalo su 100 $cm.^3$ 0,1 - N natrio šarmų tirpalo, gaunamas skystimas, kuriame $[\overset{+}{H}] = 10^{-7}$; vadinasi, čia pasidaro neutralus skystimas.

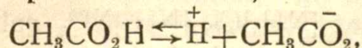
STIPRIŲJŲ IR SILPNŲJŲ ELEKTOLITŲ MIŠINIAI.

§ 16. Labai dažnai reikalinga paruošti arba silpnai parūgštintas, arba silpnai pašarmintas tirpalas. Pirmuoju atveju vartoja silpną rūgštį, pavyzdžiui, acto rūgštį, o antruoju atveju silpnus šarmus, pavyzdžiui, amonio hidroksidą. Tačiau, pavartoję vieną acto rūgštį, gauna kai kuriems reikalams vis delto per didelę hidrogenų jonų koncentraciją - $[\overset{+}{H}]$; antra vertus, pavartoję vieną amonio hidroksidą, gauna taip pat per didelę hidroksilo jonų koncentraciją - $[O\overset{-}{H}]$, kaip tai rodo toliau dedamoji lentelė.

Hidrogeno jonų koncentracijos - $[\overset{+}{H}]$ acto rūgšties ir hidroksilo jonų koncentracijos - $[\overset{-}{OH}]$ amoniako tirpaluose (25^0 C).

Gramekvivalentų skaičius 1 litre tirpalo.	Hidrogeno jonų koncentracija - $[\overset{+}{H}]$ acto rūgšties tirpale.	Hidroksilo jonų koncentracija - $[\overset{-}{OH}]$ amonio hidroksido tirpale.
1	$4{,}32.10^{-3}$ t. y. $10^{-2,37}$	$4{,}33.10^{-3}$ t. y. $10^{-2,36}$
0,1	$1{,}37.10^{-3}$ t. y. $10^{-2,86}$	$1{,}38.10^{-3}$ t. y. $10^{-2,86}$
0,01	$4{,}41.10^{-4}$ t. y. $10^{-3,35}$	$4{,}42.10^{-4}$ t. y. $10^{-3,36}$
0,001	$1{,}46.10^{-4}$ t. y. $10^{-3,84}$	$1{,}46.10^{-4}$ t. y. $10^{-3,84}$

Lentelėj matyt, kad acto rūgšties tirpalai, nors ir praskiesti, yra gana rūgštūs; antra vertus, amoniako tirpalai yra gana šarmingi; todel dažnai tenka čia imtis priemonių ar rūgštingumui, ar šarmingumui sumažinti. Tai galima atsiekti pridedant stipraus elektrolito su bendru jonu. Ir iš tikrųjų: kadangi acto rūgštis yra silpnas elektrolitas, tai reakcija:

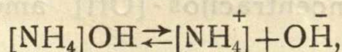


$$CH_3CO_2H \rightleftarrows \overset{+}{H} + CH_3\overset{-}{CO_2},$$

eina viršutinio iešmelio kryptimi gana silpnai; kitaip kalbant, $CH_3\overset{-}{CO_2}$ ir $\overset{+}{H}$ jonų prigimtis yra tokia, kad jų bent kiek didesni kiekiai negali koegzistuoti vieni greta kitų. Tokiais atvejais, t. y. kai jonams $\overset{+}{H}$ ir $CH_3\overset{-}{CO_2}$ tenka atsidurti drauge didesniais kiekiais, jie asociuojasi, sudarydami sveikas molekulas.

Taigi, įvesdami acetato jonų - $CH_3\overset{-}{CO_2}$ į acto rūgšties tirpalą, priverčiame hidrogeno jonus - $\overset{+}{H}$ asociuotis su acetato jonais - $CH_3\overset{-}{CO_2}$ ir tokiu būdu hidrogeno jonų koncentracija - $[\overset{+}{H}]$ sumažės. Ši hidrogeno jonų koncentracija gali būti sumažinta iki minimumo, jeigu bus įvesta pakankamai acetato jonų - $CH_3\overset{-}{CO_2}$. Tai galima atsiekti pridedant $NaC_2H_3O_2$ ar $KC_2H_3O_2$, nes kalbamieji elektrolitai pridera prie stipriųjų, vadinasi, jie visai gerai susiskaido į metalo $(\overset{+}{Na}, \overset{+}{K})$ ir acetato $(CH_3\overset{-}{CO_2})$ jonus.

Panašiai atsitinka su amonio hidroksidu, kurio disociacijos reakcija:



$$[NH_4]OH \rightleftarrows [\overset{+}{NH_4}] + \overset{-}{OH},$$

taip pat vyksta gana silpnai viršutinio iešmelio kryptimi; ši reakcija beveik visai nueis apatinio iešmelio kryptimi, kai bus pridėta daugiau amonio jonų, t. y. stipraus elektrolito, kaip antai, amonio chlorido - $[NH_4]Cl$, amonio nitrato - $[NH_4]NO_3$.

Pastaba.— (i) Svarbu pažymėti, kad druskos, stipriųjų bazių ir silpnųjų rūgščių sudarytos, yra geri elektrolitai; tokiu būdu Na_2CO_3, $NaCH_3CO_2$, $NaCN$, Na_2S (lygiai kaip ir $[NH_4]Cl$, $[NH_4]NO_3$), įvesti vandens tirpalan, duoda gana žymias koncentracijas tokių jonų: $\overset{--}{CO_3}$, $CH_3\overset{-}{CO_2}$, $C\overset{-}{N}$, $\overset{--}{S}$, $[\overset{+}{NH_4}]$.

(ii) Suprantamas dalykas, kad $NaCH_3CO_2$, KCH_3CO_2 **gali sumažinti rūgštingumą ne tik acto rūgšties tirpale, bet ir kitos rūgšties** (kaip antai, **druskos rūgšties) tirpale.** Ir tikrai: kurios bebūtų kilmės hidrogeno jonai - $\overset{+}{H}$, jie negali koegzistuoti podraug su didesniais kiekiais acetato jonų - $CH_3\overset{-}{CO_2}$ ir, asociuodamiesi, duoda acto rūgšties sveikas molekulas. Iš čia išdava — hidrogeno jonų pranykimas.

Lygiai taip pat $[NH_4]Cl$, $[NH_4]NO_3$ gali sumažinti šarmingumą ne tik amonio hidroksilo tirpale, bet ir kitų, nors ir stiprių, šarmų tirpale; tai įvyksta todel, kad hidroksido jonai - $\overset{-}{OH}$ negali koegzistuoti podraug su amonio jonais - $[\overset{+}{NH_4}]$ bent kiek didesniais kiekiais.

§ **17.** Kai reikia pagaminti silpnarūgštis tirpalas, analitinėj chemijoj dažnai vartoja natrio acetato, kuris yra stiprus elektrolitas, ir acto rūgšties mišinį.

Panagrinėsime tat, kokia būna hidrogeno jonų koncentracija - $[\overset{+}{H}]$, kai būna acto rūgšties ir natrio acetato įvairios proporcijos.

Suleisime natrio acetatą - $NaC_2H_3O_2$ su acto rūgštimi - CH_3CO_2H taip, kad bendras tirpalas kiekvieno junginio atžvilgiu būtų 0,1 - N.

Del acto rūgšties žinome, kad jos jonų ir molekulų pusiausviros sąlyga pasireiškia lygtimi:

$$\frac{[\overset{+}{H}] \cdot [CH_3\overset{-}{CO_2}]}{[CH_3CO_2H]} = 1{,}86 \cdot 10^{-5} \ (25^0 C).$$

Pasinaudoję šiąja lygtimi galime suskaičiuoti kiekvienam praskiedimui hidrogeno jonų koncentraciją - $[\overset{+}{H}]$; šios rūšies daviniai yra patiekti § 16 lentelėj. Tenai randame, kad 0,1-N acto rūgšty $[\overset{+}{H}] = 1,37 . 10^{-3}$, bet tai tik tuo atveju, kai turima gryno acto rūgšties tirpalo. O jeigu tirpalo sudėtis yra tokia, kad jis yra 0,1-N ir acto rūgšties ir natrio acetato atžvilgiu, tai koncentracijos — $[\overset{+}{H}]$, $[CH_3CO_2^-]$, $[CH_3CO_2H]$ turi atatikti lygtį:

$$\frac{x(x+0,085)}{0,1-x} = 1,86 . 10^{-5}.$$

Surašant tokią lygtį, turima galvoj, kad kilusių iš acto rūgšties hidrogeno jonų koncentracija - $[\overset{+}{H}]$ jau nebebus $1,37 . 10^{-3}$, bet x; toliau, $[CH_3\overset{-}{CO_2}]$ susidaro dabar iš dviejų dalių: a) iš $CH_3\overset{-}{CO_2}$ jonų, einančių iš acto rūgšties, b) iš $CH_3\overset{-}{CO_2}$ jonų, einančių iš natrio acetato; kadangi natrio acetatas beveik vienodu laipsniu susiskaido į jonus ar vandeny, ar 0,1-N acto rūgšties tirpale, tai iš natrio acetato einančių acetatų jonų koncentracija - $[CH_3\overset{-}{CO_2}]$ bus čia 0,1 . 0,85 (žiūr. § 11 lentelę); pagaliau $[CH_3CO_2H]$ bus $(0,1 - x)$.

Iš lygties eina: $x = 0,00002$ (apytikriai).

Vadinasi, 0,1-N acto rūgšties ir 0,1-N natrio acetato mišiny $[\overset{+}{H}] = 0,00002$, o gryname 0,1-N acto rūgšties tirpale $[\overset{+}{H}] = 0,00137$. tokiu būdu hidrogeno jonų koncentracija - $[\overset{+}{H}]$ nuo natrio acetato (tos pačios koncentracijos) sumažėjo apytikriai 0,00137 : 0,00002 = 68 kartų.

Panašiu būdu gauname: kai bus sudarytas natrio acetato ir acto rūgšties mišinys, kuriame ir natrio acetatas ir acto rūgštis bus 0,01-N koncentracijos, $[\overset{+}{H}]$ mišiny bus apytikriai 0,00002.

Bendrai, suleidžiant acto rūgštį su natrio acetatu tokiais kiekiais, kad ir acto rūgštis ir natrio acetatas būtų vienodos koncentracijos, gaunama apytikriai tą patį $[\overset{+}{H}]$, būtent: 0,00002.

Tačiau jeigu suleisti acto rūgštį ir natrio acetatą vienodos koncentracijos, bet įvairiais tūrio santykiais, tai $[\overset{+}{H}]$ pasikeičia destis kurie tūrio santykiai.

Žemiau dedamoji lentelė ypač tai vaizdžiai rodo.

$CH_3CO_2H : CH_3CO_2Na$ tūrio santykiai.	Apytikrė hidrogeno jonų koncentracija - $[\overset{+}{H}]$.
1 : 16	$10^{-5,9}$
1 : 4	$10^{-5,3}$
1 : 1	$10^{-4,7}$
4 : 1	$10^{-4,1}$
16 : 1	$10^{-3,5}$

Suleidžiamų acto rūgšties ir natrio acetato tirpalų normalingumas turi būti vienodas; vadinasi, jeigu mišiniui sudaryti paimta, sakysim, 0,05-N acto rūgštis, tai ir natrio acetatas turi būti 0,05-N.

Iš lentelės eina, kad paėmę, sakysim, 16 cm.[3] natrio acetato bet kurio normalingumo ir suleidę jį su 1 cm ^{3} acto rūgšties to paties normalingumo, gauname tirpalo, kuriame $[\overset{+}{H}] = 10^{-5,9}$; taigi, toksai mišinys bus beveik neutralizuotas, nors vis dar bus truputį rūgštus (neutraliame tirpale $[\overset{+}{H}] = 10^{-7}$).

§ 18. Kai reikia pagaminti silpnai šarmingas tirpalas, analitinėj chemijoj dažnai vartoja amonio chlorido, kuris yra stiprus elektrolitas, ir amoniako mišinį.

Hidroksilo jonų koncentracijai — $[\overset{+}{OH}]$ suskaičiuoti, kai turima amonio chlorido ir amoniako mišinio 25° C, galima pasinaudoti lygtimi

$$\frac{\left[[\overset{+}{NH_4}]\right] \cdot [\overset{-}{OH}]}{[NH_4]OH} = 1,87 \, . \, 10^{-5}.$$

Pavyzdžiui, jeigu mišinys sudarytas čia tokiu būdu, kad jame yra 0,1-N amonio hidroksido ir 0,1-N amonio chlorido, tai koncentracijos— $[\overset{-}{HO}]$, $\left[[\overset{+}{NH_4}]\right]$, $[NH_4OH]$ turi atatikti lygtį:

$$\frac{x(x+0,085)}{0,1-x} = 1,87.10^{-5},$$

kur x yra hidroksilo jonų koncentracija, $(x+0,085)$ — amonio jonų koncentracija; o amonio hidroksido koncentracija yra $(0,1-x)$.

Iš lygties eina:

$$x = 0,00002 \text{ (apytikriai)}.$$

Taigi, 0,1-N amonio hidroksido ir 0,1-N amonio chlorido mišiny $[\overset{-}{OH}] = 0,00002$; o 0,1-N amonio hidroksido tirpale $[\overset{-}{OH}] = 0,00138$ (žiūr. § 16 lentelę), vadinasi, $[\overset{-}{OH}]$ čia nuo amonio chlorido apytikriai sumažėjo: 0,00138 : 0,00002 = 69 kartų.

Bendrai, suleisdami amoniaką ir amonio chloridą tokiais kiekiais, kad mišiny ir amonio hidroksidas ir amonio chloridas būtų vienodos koncentracijos, gauname apytikriai tą pati $[\overset{-}{OH}]$, butent: 0,00002.

Tačiau suleidus acto rugštį ir natrio acetatą vienodos koncentracijos, bet įvairiais tūrio santykiais, $[\overset{-}{OH}]$ pasikeičia destis kurie tūrio santykiai.

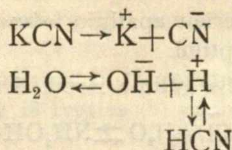
$[NH_4]OH : [NH_4]Cl$ tūrio santykiai.	Apytikrė hidroksilo jonų koncentracija — $[\overset{-}{OH}]$.
1 : 16	$10^{-5,9}$
1 : 4	$10^{-5,3}$
1 : 1	$10^{-4,7}$
4 : 1	$10^{-4,1}$
16 : 1	$10^{-3,5}$

Iš lentelės eina, kad suleidę 16 cm.³ amonio chlorido su 1 cm.³ amonio hidroksido vienodo normalingumo, gauname tirpalo, kuriame $[\overline{OH}]=10^{-5,9}$, $[\overset{+}{H}]=10^{-14-(-5,9)}=10^{-8,1}$; taigi, tirpalas bus čia beveik neutralizuotas, pasilikdamas vis delto truputį šarmingas (neutraliam tirpale $[\overset{+}{H}]=10^{-7}$).

§ 19. HIDROLIZIS. — Kaip nurodyta § 15, grynas vanduo turi tam tikrą hidrogeno jonų ir hidroksilo jonų koncentraciją, ir, būtent, 25° C $[\overset{+}{H}]=[O\overset{-}{H}]=10^{-7}$, o aukštoj temperatūroj, sakysime, 100° C, $[\overset{+}{H}]=[O\overset{-}{H}]=10^{-6,1}$. Taigi, vanduo, turėdamas bent kiek hidrogeno ir hidroksilo jonų, gali veikti ištirpintas jame druskas, ypač jeigu tai bus silpnos rūgšties ar silpnos bazės sudarytoji druska. Toks vandens veikimas vadinasi hidrolizis.

Pavyzdžiai.

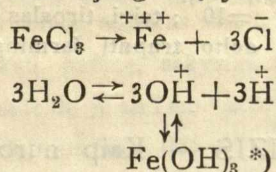
K a l i o c i a n i d a s. — Kalio cianidas - KCN yra geras elektrolitas — puikiai skaidosi į jonus; tačiau cianido jonai - $C\overline{N}$, kaipo labai silpnos rūgšties (HCN) anionai, negali koegzistuoti podraug su bent kiek žymesniais hidrogeno jonų kiekiais — įvyksta asociacija: $\overset{+}{H}+C\overline{N}\rightarrow HCN$. Kadangi vanduo vis delto patiekia hidrogeno jonų - $\overset{+}{H}$, tai tarp vandens molekulų, hidrogeno, hidroksilo ir kitų jonų nusistatys pusiausvira tąja prasme, kad dalis hidrogeno jonų - $\overset{+}{H}$ bus asociavusi su cianido jonais - $C\overline{N}$:



R e a k c i j o s i š d a v a: h i d r o g e n o j o n ų p r a n y k i m a s, kitaip sakant, hidroksilo jonų pertekliaus susidarymas; vadinasi, tirpalas čia tampa šarmingas.

G e l e ž i e s(III) c h l o r i d a s. — Geležies(III) chloridas - $FeCl_3$ yra geras elektrolitas — neblogai skaidosi į jonus; tačiau kadangi trivalentė geležis yra silpno bazogeniškumo, geležies(III) jonai - $\overset{+++}{Fe}$ negali koegzistuoti podraug su bent kiek žymesniais hidroksilo jonų kiekiais — įvyksta asociacija:

$\overset{+++}{Fe} + 3\overset{-}{OH} \rightarrow Fe(OH)_3$, itin, kad $Fe(OH)_3$ pasižymi blogu tirpingumu. Hidrolizio reakcija gali įvykti čia tokia schema:



$$FeCl_3 \rightarrow \overset{+++}{Fe} + 3\overset{-}{Cl}$$

$$3H_2O \rightleftarrows 3\overset{+}{OH} + 3\overset{+}{H}$$

$$\downarrow\uparrow$$

$$Fe(OH)_3 \text{ *)}$$

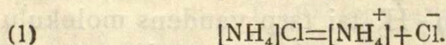
Reakcijos išdava: hidroksilo jonų pranykimas, kitaip sakant, hidrogeno jonų pertekliaus susidarymas. Tirpalas tampa rūgštus.

Pastaba.— (i) Hidrolizio laipsnis bus juo didesnis, juo silpnesnė yra rūgštis ir juo silpnesnė yra bazė.

(ii) Hidrolizio laipsnis bus juo didesnis, juo aukštesnė bus vandeninio tirpalo temperatūra: kilusių iš vandens hidrogeno jonų ir hidroksilo jonų koncentracija darosi didesnė.

(iii) Kai druska yra sudaryta silpnos bazės ir stiprios rūgšties, ar stiprios bazės ir silpnos rūgšties, tai hidrolizio laipsnis auga, praskiedimui einant didyn.

§ 20. **Amonio chlorido hidrolizis.**— Amonio chloridas yra stiprios rūgšties ir silpnos bazės druska. Tokios rūšies druskos yra geri elektrolitai, vadinasi, vandens tirpale jos gerai susiskaido į jonus. Taigi:

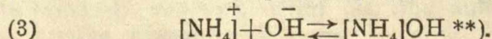


(1) $[NH_4]Cl = [\overset{+}{NH_4}] + \overset{-}{Cl}$.

Tačiau čia mes turime atsižvelgt į reakcijas:



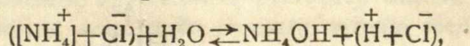
(2) $H_2O \rightleftarrows \overset{+}{H} + \overset{-}{OH}$,



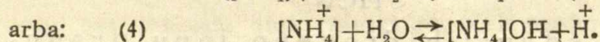
(3) $[\overset{+}{NH_4}] + \overset{-}{OH} \rightleftarrows [NH_4]OH$ **).

Reakcija (2) eina geriau apatinio iešmelio kryptimi, o reakcija (3) — viršutinio iešmelio kryptimi.

Vandens veikimas čia galima išreikšti tokia schema:



$$([\overset{+}{NH_4}] + \overset{-}{Cl}) + H_2O \rightleftarrows NH_4OH + (\overset{+}{H} + \overset{-}{Cl}),$$



arba: (4) $[\overset{+}{NH_4}] + H_2O \rightleftarrows [NH_4]OH + \overset{+}{H}$.

Iš schemos eina, kad čia pasidaro tam tikras hidrogeno jonų - $\overset{+}{H}$ perteklius. Suskaičiuosime jį 1 - N amonio chlorido tirpalui.

*) $Fe(OH)_3$ gali išsilaikyti koloidalaus tirpalo pavidalu, skystimas tuomet turi tamsiai raudoną spalvą.

**) Reakcija čia vyksta ir toliau: $[NH_4]OH \rightleftarrows H_2O + NH_3$, bet rašybai suprastinti laikysime, kaip tai jau esame padarę anksčiau, kad $[NH_4]OH$ yra brutto formula, t. y. $[[NH_4]OH]$ yra bendra ištirpusio amoniako molekulų (bet ne jonų) koncentracija.

25^0 C temperatūroj turime:

(5) $$[\overset{+}{H}] \cdot [\overset{-}{OH}] = 10^{-14}.$$

(6) $$\frac{[[NH_4^+]] \cdot [\overset{-}{OH}]}{[[NH_4]OH]} = 1{,}87 \,.\, 10^{-5}.$$

Iš lygties (5) eina: $[\overset{-}{OH}] = \frac{10^{-14}}{[\overset{+}{H}]}$;

iš lygties (6): $[\overset{+}{OH}] = \frac{1{,}87 \,.\, 10^{-5} . [[NH_4]\overset{-}{OH}]}{[[NH_4^+]]}$.

Taigi: $$\frac{10^{-14}}{[\overset{+}{H}]} = \frac{1{,}87 \,.\, 10^{-5} . [[NH_4]OH]}{[[NH_4^+]]},$$

arba: (7) $$\frac{[\overset{+}{H}] \cdot [[NH_4]OH]}{[[NH_4^+]]} = \frac{10^{-14}}{1{,}87 \,.\, 10^{-5}}.$$

Imdami domėn, kad lygties (4) reakcijoj:

$$[[NH_4]OH] = [\overset{+}{H}];$$

rašome: (8) $$\frac{[\overset{+}{H}]^2}{[[NH_4]^+]} = \frac{10^{-14}}{1{,}87 \,.\, 10^{-5}}.$$

Tokiu būdu eina, kad tarp amonio jonų ir hidrogeno jonų koncentracijų vandens tirpale turi nusistatyti tam tikras santykis, būtent, pagal lygtį (8). Ji galioja ir tuomet, kai bus ištirpintas vandeny amonio chloridas - $[NH_4]Cl$, tai reiškia, kad pagal tą lygtį turi nusistatyti pusiausvira tarp amonio jonų, einančią iš amonio chlorido, ir hidrogeno jonų, einančių iš vandens.

Jeigu dabar leisime, kad 1-N amonio chloride amonio jonų koncentracija yra 1, tuomet iš lygties (8) gauname:

$$[\overset{+}{H}]^2 = \frac{10^{-14}}{1{,}87 \,.\, 10^{-5}};$$

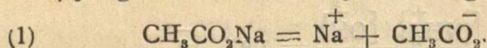
$$\text{arba: } [\overset{+}{H}] = 10^{-4{,}64}.$$

Iš čia eina, kad tokiame tirpale: $[\overset{-}{OH}] = 10^{-9{,}36}$.

T a i g i 1-N a m o n i o c h l o r i d o t i r p a l a s y r a s i l p n a i r ū g š t u s (lakmaus atžvilgiu).

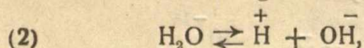
P a s t a b a. — Tikslesniems daviniams gauti reikėtų į lygtį (8) vietoj $[\overset{+}{NH_4}]$ padėti ne 1, bet 0,75, kaip tai eina iš § 11 lentelės; tuomet $[\overset{-}{OH}] = 10^{-9{,}3}$, $[\overset{+}{H}] = 10^{-4{,}7}$.

§ **21. Natrio acetato hidrolizis.** — Natrio acetatas yra stiprios bazės ir silpnos rūgšties druska. Tokios rūšies druskos yra geri elektrolitai, vadinasi, jos gerai susiskaido į jonus. Taigi:

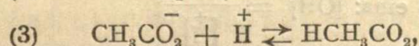


$$(1) \qquad CH_3CO_2Na = \overset{+}{Na} + CH_3\overset{-}{CO_2}.$$

Čia mes turime atsižvelgti į reakcijas:

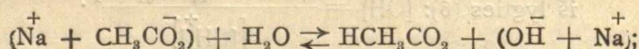


$$(2) \qquad H_2O \rightleftarrows \overset{+}{H} + \overset{-}{OH},$$



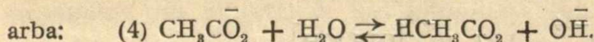
$$(3) \qquad CH_3\overset{-}{CO_2} + \overset{+}{H} \rightleftarrows HCH_3CO_2,$$

Panašiu būdu, kaip mes darėme del amonio chlorido, galime parašyti:



$$(\overset{+}{Na} + CH_3\overset{-}{CO_2}) + H_2O \rightleftarrows HCH_3CO_2 + (\overset{-}{OH} + \overset{+}{Na});$$

arba:



$$(4) \qquad CH_3\overset{-}{CO_2} + H_2O \rightleftarrows HCH_3CO_2 + \overset{-}{OH}.$$

Iš schemos eina, kad čia pasidaro tam tikras hidroksilo jonų - $\overset{-}{OH}$ perteklius.

Suskaičiuosime jį 1-N natrio acetato tirpalui.

25° C temperatūroj turime:

$$(5) \qquad [\overset{+}{H}].[\overset{-}{OH}] = 10^{-14};$$

$$\text{ir} \quad (6) \qquad \frac{[\overset{+}{H}] . [CH_3\overset{-}{CO_2}]}{[HCH_3CO_2]} = 1{,}86 . 10^{-5}.$$

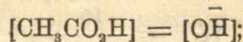
Iš lygties (5) eina:

$$[\overset{+}{H}] = \frac{10^{-14}}{[\overset{-}{OH}]};$$

$$\text{iš lygties (6): } [\overset{+}{H}] = \frac{1{,}86 . 10^{-5} . [HCH_3CO_2]}{[CH_3\overset{-}{CO_2}]}.$$

$$\text{Taigi:} \quad (7) \qquad \frac{10^{-14}}{1{,}86 . 10^{-5}} = \frac{[\overset{-}{OH}] . [HCH_3CO_2]}{[CH_3\overset{-}{CO_2}]}$$

Imdami domėn, kad lygties (4) reakcijoj:



$$[CH_3CO_2H] = [\overset{-}{OH}];$$

$$\text{rašome: (8)} \qquad \frac{10^{-14}}{1{,}86 . 10^{-5}} = \frac{[\overset{-}{OH}]^2}{[CH_3\overset{-}{CO_2}]}$$

Lygtis (8) nustato mums santykį tarp acetato jonų ir hidroksilo jonų koncentracijų. Ji galioja ir tuomet, kai mes turėsime natrio acetato vandeninį tirpalą; būtent, ji nurodo, kokiomis koncentracijomis acetato jonai, kilę iš natrio acetato, ir kokiomis koncentracijomis hidroksilo jonai, kilę iš vandens, gali koegzistuoti vieni greta kitų.

Leisdami, kad natrio acetato 1-N tirpale, acetato jonų koncentracija - $[CH_3\overset{-}{CO_2}]$ yra 1, iš lygties (8) gauname:

$$[\overline{HO}]^2 = \frac{10^{-14}}{1,86 \,.\, 10^{-5}},$$

$$\text{arba } [\overline{HO}] = 10^{-4,64}.$$

Iš čia eina, kad 1-N natrio acetato tirpale:

$$[\overset{+}{H}] = 10^{-9,4}.$$

T a i g i, 1-N natrio acetato tirpalas yra silpnai šarmingas (lakmaus atžvilgiu).

P a s t a b a. — Kaip jau anksčiau buvo pastebėta del amonio chlorido, suskaičiavimo rezultatas nedaug kiek pasikeis, jeigu laikyti, kad 1-N natrio acetato jonų koncentracija - $[CH_3\overline{CO_2}]$ yra, sakysime, 0,75, bet ne 1.

TIRPINGUMO SANDAUGA.

§ 22. Nusodinimo metodas labai dažnai yra vartojamas analitinės chemijos praktikoj ar tam tikrai jonų rūšiai pažinti, ar tam tikrai substancijai pašalinti iš dirbamojo tarpo. Tat svarbu turėti nurodymų, kuriuo būdu galima pakelti nusodinimo reakcijos jautrumas ir patobulinti vienos substancijos atskyrimas nuo kitos.

Tokių nurodymų patiekia mums vadinamasis tirpingumo sandaugos dėsnys. Jis apibūdina pusiausviros sąlygas heterogeninėj sistemoj, kai yra podraug skysta ir kieta fazės, sakysim, sidabro chorido - AgCl nuosėdos ir prisotintas sidabro chlorido - AgCl tirpalas. Tirpingumo sandaugos dėsnys parodo, kad tokioj sistemoj iš nuosėdų kilusių ir tirpalan perėjusių jonų koncentracijų sandauga yra pastovus dydis — konstanta, jeigu tik temperatūra būs pastovi.

Pavyzdžiai.

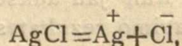
I. Prisotintame sidabro chlorido tirpale, kai šis tirpalas esti kontakte su sidabro chlorido nuosėdomis, privalo nusistoti toks santykis tarp sidabro jonų ir chlorido jonų koncentracijų:

$$[\overset{+}{Ag}] \,.\, [\overline{Cl}] = \text{const.} = 1,1.10^{-10} \; (20^{\circ}C).$$

II. O prisotintame sidabro fosfato tirpale, kai šis tirpalas esti kontakte su sidabro fosfato nuosėdomis, pusiausviros stovis atatinka lygtį:

$$\left[\overset{+}{Ag}\right]^3 \cdot \left[\overset{---}{PO_4}\right] = const. = 1,8.10^{-18} \quad (20^0C).$$

§ **23. Tirpingumo sandaugos dėsnys** galima būtų pigiai gauti, jei leisti, kad elektrolitinės disociacijos procesas niekuomet, nors ir labai praskiestame tirpale, neina iki galo ir kad nedisociuotų molekulų prisotintame tirpale koncentracija yra pastovi. Taikindami tuomet veikiančiųjų masių dėsnį, sakysim, reakcijai:



$$AgCl = \overset{+}{Ag} + \overset{-}{Cl},$$

gauname:

$$\frac{[\overset{+}{Ag}] \cdot [\overset{-}{Cl}]}{[AgCl]} = k_1,$$

kadangi [AgCl] mūsų prileidimu yra pastovus dydis (jei tirpalas yra prisotintas sidabro chlorido atžvilgiu), tai:

$$[AgCl] = k_2.$$

Sujungdami abi lygtis gauname:

$$[\overset{+}{Ag}] \cdot [\overset{-}{Cl}] = k_1 . k_2 = K.$$

Imant dalyką praktiškai, tirpingumo dėsnys galioja, nors ir apytikriai, nors ir su tam tikromis išimtimis. Todel analitinės chemijos praktikoj dažnai tenka juo vadovautis.

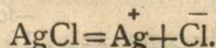
§ **24.** Tirpingumo sandaugos suskaičiavimas. — Pažymėsime tirpingumo sandaugą ženklu P_{MeX}, kur Me — metalas, *X* — rūgšties radikalas.

Laikysime, kad sunkiai tirpstąs elektrolitas, kiek jo ištirpsta vandeny, yra visai, praktišku atžvilgiu, susiskaidęs į jonus.

I. **Sidabro chloridas.** — Sidabro chlorido viename vandens litre 20°C ištirpsta 0,00151 gr. Sidabro chlorido grammolekulos svoris — (35,46+107,88)=143,34 gr.

Iš čia eina, kad prisotinto sidabro chlorido tirpalo koncentracija, išreikšta grammolekulomis, yra 0,00151 gr. : 143,34 gr. = $=1,05.10^{-5}$.

Iš sidabro chlorido vienos molekulos pasidaro vienas chlorido jonas, vienas sidabro jonas, pagal schemą:



$$AgCl = \overset{+}{Ag} + \overset{-}{Cl}.$$

Vadinasi, kiek grammolekulų sidabro chlorido buvo perėję tirpalan, tiek pat atsiras tirpale sidabro gramjonų ir lygiai tiek pat chlorido gramjonų.

Taigi, jei prisotintam tirpalui pasidaryti turėjo pereiti tirpalan (iš nuosėdų) $1{,}05{,}10^{-5}$ grammolekulų sidabro chlorido, tai tokiame tirpale bus $1{,}05.10^{-5}$ gramjonų sidabro ir $1{,}05.10^{-5}$ gramjonų chlorido. Todel vietoj lygties:

$$[\overset{+}{Ag}].[\overset{-}{Cl}] = const. = P_{AgCl},$$

rašome:

$$(1{,}05.10^{-5}).(1{,}05.10^{-5}) = const. = P_{AgCl}.$$

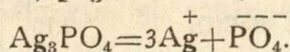
Kitaip sakant:

$$P_{AgCl} = 1{,}1.10^{-10}.$$

II. **Sidabro fosfatas.**— Sidabro fosfato viename vandens litre 20^0 C ištirpsta 0,00644 gr. Sidabro fosfato - Ag_3PO_4 grammolekulos svoris yra 418,7 gr.

Iš čia eina, kad prisotintame sidabro fosfato tirpale jo yra 0,00664 gr. : 418,7 gr. $= 1{,}6.10^{-5}$ (grammolekulos).

Iš sidabro fosfato vienos molekulos pasidaro 3 sidabro jonai ir 1 fosfato jonas, pagal schemą:



$$Ag_3PO_4 = 3\overset{+}{Ag} + \overset{---}{PO_4}.$$

Taigi, sidabro gramjonų prisotintame sidabro fosfato tirpale bus $3.1{,}6.10^{-5} = 4{,}8.10^{-5}$, o fosfato gramjonų — $1{,}6.10^{-5}$.

Todel vietoj lygties:

$$[\overset{+}{Ag}]^3.[\overset{---}{PO_4}] = const. = P_{Ag_3PO_4},$$

rašome:

$$(4{,}8.10^{-5})^3.(1{,}6.10^{-5}) = const. = P_{Ag_3PO_4},$$

$$\text{arba: } P_{Ag_3PO_4} = 1{,}8.10^{-18}.$$

§ **25.** Kai kurių junginių tirpingumo sandaugos - P apytikriai skaičiai (18^0 C — 20^0 C) dedami šioj lentelėj.

20^0 C (apytikriai).

Junginys	P	Junginys	P	Junginys	P
HgS	$4,10^{-53}$	AgBr	4.10^{-13}	CaC_2O_4	2.10^{-9}
Ag_2S	$1,6.10^{-49}$	AgCNS	1.10^{-12}	$BaCO_3$	7.10^{-9}
CuS	$8,5.10^{-45}$	Ag_2CrO_4	2.10^{-12}	PbF_2	7.10^{-9}
PbS	1.10^{-29}	AgCN	2.10^{-12}	$PbSO_4$	1.10^{-8}
CoS	3.10^{-26}	$Mg(OH)_2$	$1,2.10^{-11}$	$CaCO_3$	$1,2.10^{-8}$
Hg_2Cl_2	6.10^{-19}	CaF_2	$3,5.10^{-11}$	AgOH	2.10^{-8}
FeS	1.10^{-18}	$BaSO_4$	1.10^{-10}	SrC_2O_4	5.10^{-8}
AgJ	1.10^{-16}	AgCl	$1,1.10^{-10}$	BaC_2O_4	$1,7.10^{-7}$
$PbCrO_4$	$1,8.10^{-14}$	$BaCrO_4$	2.10^{-10}	$SrSO_4$	$2,8.10^{-7}$
$Mg[NH_4]PO_4$	$2,5.10^{-13}$	$SrCO_3$	$1,6.10^{-9}$	$CaSO_4$	$6,1.10^{-5}$

Del lentelės davinių tenka pastebėti, kad tirpingumo sandaugos - P padėtieji skaičiai apibūdina druskų tirpingumą tiek gryname vandeny, tiek kitų elektrolitų labai praskiestam tirpale. Įvedus tirpalan daug kitų elektrolitų, neturinčių bendrų jonų, P neišsilaiko pastovus, bet dažnai eina didyn; tai gali įvykti net vidutiniai koncentruotuose (0,1 - N — 2 - N) kitų elektrolitų tirpaluose. P taip pat neišsilaiko pastovus, kai į tirpalą bus įvesta elektrolitų, turinčių bendrų jonų.

§ 26. Tirpingumo sandaugos dėsnio pritaikinimas. — Paimsime sidabro chlorido pavyzdį. Kai chlorido, sakysime, natrio chlorido - NaCl, ar druskos rugšties - HCl, tirpalas suleidžiamas ekvivalenčiais kiekiais su sidabro nitrato - $AgNO_3$ tirpalu, nuosėdomis išeina sidabro chloridas - AgCl. O likusiame skystime bus prisotintas sidabro chlorido tirpalas. Tarp nuosėdų ir tirpalo susidaro pusiausvira.

Jei dabar pridėsime tirpalan dar chlorido, tai chloridų jonų koncentracija - $[\overline{Cl}]$ padidės ir kinetinė pusiausvira tarp nuosėdų ir tirpalo bus sutrukdyta; pusiausvirai atstatyti dalis chloridų - $\overline{Cl}$ ir sidabro - $\overset{+}{Ag}$ jonų turės pereiti iš tirpalo į nuosėdas. O kiek galės po to pasilikti tirpale chloridų ir sidabro jonų, apie tai ir nurodo mums tirpingumo sandaugos dėsnys.

Ir iš tikrųjų, kalbamas dėsnys sako, kad sidabro ir chloridų jonų negali palikti tirpale daugiau, negu atatinka tirpingumo sandaugai - P, kuri sidabro chloridui 20°C lygsta $1{,}1.10^{-10}$, kitaip kalbant, turi būti išlaikyti lygties:

$$[\overset{+}{Ag}].[\overset{-}{Cl}] = P_{AgCl} = 1{,}1.10^{-10}\ (20°C),$$

reikalavimai, t. y. nors ir būtų įvesta tirpalan gana daug chlorido, chlorido ir sidabro jonų koncentracijų sandauga negali būti didesnė, kaip $1{,}1.10^{-10}$.

O kaip galima patenkinti šis reikalavimas? Aiškus dalykas, kad tai bus atsiekta tik tuomet, kai chloridų ir sidabro jonų dalis išeis nuosėdomis.

Leiskime tat, kad į prisotintą sidabro chlorido tirpalą, kuriame abiejų rušių jonai (t. y. ir chlorido ir sidabro) yra lygiomis (gramjonų) koncentracijomis, pridėta tiek amonio chlorido, kad tirpalas liktų jo atžvilgiu 0,001 - normalus. Tokiu atveju turime vietoj lygties:

$$[\overset{+}{Ag}].[\overset{-}{Cl}] = (1{,}05.10^{-5}).(1{,}05.10^{-5}) = 1{,}1.10^{-10},$$

$$\text{lygtį: } [\overset{+}{Ag}]\ [\overline{Cl}] = x.0{,}001 = 1{,}1.10^{-10},$$

kur x — sidabro jonų koncentracija; o 0,001 yra chlorido jonų apytikrė koncentracija, kuri susidarė, kai buvo pridėta amonio chlorido.

Iš paskutinės lygties eina, kad $x = \frac{1,1.10^{-10}}{0,001} = 1,1.10^{-7}$.

Taigi, tirpingumo sandaugos dėsnys nurodo, kad kalbamuoju atveju sidabro jonų koncentracija - $[\overset{+}{Ag}]$ sumažėjo beveik 91 kartų, vadinasi, nusodinimo reakcijos jautrumas pašoko nepaprastai smarkiai, kai buvo pavartotas nedidelis chlorido perteklius.

Atrodytų, kad pavartojus dar didesnį chlorido perteklių, galima sidabro nusodinimo reakcijos jautrumas pakelti dar aukščiau. Tačiau čia tuč tuojau tenka pastebėti, kad, pridėjus didesnius chlorido kiekius, sidabro chlorido tirpingumas ne tik nesumažės, bet padidės; tai pasireiškia pradedant jau nuo to momento, kai tirpale pridėto chlorido koncentracija bus didesnė už 0,0025 - N.

Šio reiškinio priežastis čia ta, kad tirpingumo sandauga, esant didesnėms pridedamojo elektrolito koncentracijoms, nepasilieka pastovi, bet auga; be to, didesnių koncentracijų pridedamojo elektrolito poveikiu labai dažnai pasidaro kompleksinių jonų, ir tuomet tirpingumas gali kilti labai smarkiai.

Iš čia eina labai svarbi taisyklė: **norint išskirti nuosėdomis tam tikros rūšies jonus kiek galima tobuliau, reikalinga pavartoti reagento perteklius; tačiau kalbamasis reagento perteklius turi būti labai mažas.**

O jeigu bus pavartotas nusodinimo reakcijai reagento didelis perteklius, rezultatas gali būti tik neigiamas.

§ **27. Pridedamųjų elektrolitų poveikis tirpingumui.** — Jeigu tirpalan įvedamų elektrolitų jonai bus skirtingi, lyginant su sunkiai tirpstančio elektrolito jonais, tai sunkiai tirpstančio elektrolito tirpingumas, bendrai kalbant, išauga. Taip antai, kalcio sulfatas - $CaSO_4$ geriau ištirpsta natrio chlorido tirpale, kaip vandeny.

Kitas dalykas, kai tirpalan įvedama elektrolito, kuris turi bendrus su nuosėdomis jonus.

Čia tuojau galima bus daugiau susitikti tokiems jonams, kurie sudaro nuosėdas; tuomet kinėtinė pusiausvira tarp nuosėdų ir tirpalo bus sutrukdyta; to išdava — naujas nuosėdų pasidarymas. Reikia tačiau pažymėti, kad yra čia išimčių *).

*) Antai, bario hidroksidas - $Ba(OH)_2$ geriau ištirpsta bario nitrato - $Ba(NO_3)_2$ tirpale, kaip gryname vandeny, nors čia abudu elektrolitu turi bendrą bario joną - $\overset{++}{Ba}$.

NUOSĖDŲ TIRPIMAS.

§ 28. Anksčiau buvo nurodyta, kad nuosėdų tirpingumas, bendrai imant, auga tokių elektrolitų poveikiu, kurie neturi bendrų su nuosėdomis jonų. Nuosėdų ištirpimo dar greičiau galima pasiekti, jei bus pavartotos tokios reakcijos, kurioms bevykstant, pranyksta nuosėdų jonai. Tai įvyksta:

(i) pridedant reagento, kurio poveikiu pasidarytų menkai jonizuojamas junginys;

(ii) pridedant reagento, kurio poveikiu pasidarytų kompleksinių jonų;

(iii) pridedant reagento, kurio poveikiu įvyktų oksidacijos ar redukcijos reakcijos;

(iv) pridedant stiprios rūgšties ar stiprių šarmų prie amfoterinės substancijos.

§ 29. MENKAI JONIZUOJAMI JUNGINIAI. — Ištisa eilė rūgščių *) silpnai pasiduoda jonizacijos procesui, vadinasi, jų prigimtis yra tokia, kad šių rūgščių anionai ir kationai gali koegzistuoti vieni greta kitų tik mažiausiomis koncentracijomis. Apie šias koncentracijas galima spręsti iš patiektų § 12 lentelėj disociacijos konstantų. Antra vertus, § 16 buvo paaiškinta, kad, įvedę tirpalau tokių jonų, kurių esama silpnoj rūgšty, mes priversime šios rūgšties jonus asociuotis, nes disociacijos konstanta turi išsilaikyti. Toks įvedamųjų jonų poveikis gali priversti nuosėdas ištirpti.

§ 30. P a v y z d y s.— K a l c i o o k s a l a t o n u o s ė d o s g e r a i i š t i r p s t a d r u s k o s r ū g š t y (bet neištirpsta acto rūgšty).

Kalcio oksalatas, kaip žinoma, menkai tetirpsta vandeny, būtent: viename vandens litre 18° C ištirpsta jo 5,5 mgr., kas atatinka tirpingumo sandaugą - $P_{CaC_2O_4} = 1{,}8.10^{-9}$. Iš čia eina, kad prisotintame kalcio oksalato - CaC_2O_4 tirpale gali būti $\sqrt{1{,}8 \,.\, 10^{-9}} = 4{,}3 \,.\, 10^{-5}$ tiek oksalato, tiek kalcio gramjonų.

*) Čia kalbama apie vadinamąsias silpnas rūgštis.

Apipylę dabar 1-N druskos rūgštimi kalcio oksalato nuosėdas, gauname, kad oksalato jonai koncentracijos $4{,}3.10^{-5}$ turėtų koegzistuoti drauge su hidrogeno jonais (iš 1 - N druskos rūgšties) koncentracijos 1; tai prieštarautų lygčiai:

$$\frac{[HC_2\bar{O}_4].[\overset{+}{H}]}{[H_2C_2O_4]} = 3{,}8.10^{-2};$$

ir lygčiai:

$$\frac{[C_2\overset{--}{O}_4].[\overset{+}{H}]}{[HC_2\bar{O}_4]} = 4{,}9.10^{-5};$$

arba bendrajai lygčiai:

$$\frac{[\overset{+}{H}]^2.[C_2\overset{--}{O}_4]}{[H_2C_2O_4]} = 1{,}6.10^{-6}.$$

Tos priežasties dėliai oksalatų jonų dalis privalo asociuotis su hidrogeno jonais. Bet tuomet tirpale liks maža oksalatų jonų, ir todel nebus išlaikyta tirpingumo sandauga:

$$[\overset{++}{Ca}].[C_2\overset{--}{O}_4] = P_{CaC_2O_4} = 1{,}8.10^{-9}.$$

Šiai sandaugai atstatyti kalcio oksalato - CaC_2O_4 nuosėdų dalis turi pereiti tirpalan. Tuomet vėl padidės oksalato jonų koncentracija ir vėl (kilusių iš druskos rūgšties hidrogeno jonų poveikiu) iš šių oksalato jonų pasidarys rūgštymų rūgšties - $H_2C_2O_4$ molekulų; tos priežasties dėliai dar ištirps kalcio oksalato nuosėdų dalis. Esant pakankamai hidrogenų jonų koncentracijai - $[\overset{+}{H}]$, galų gale ištirps visos kalcio oksalato nuosėdos.

Jeigu mes apipiltumėm kalcio oksalato nuosėdas 1-N acto rūgštimi, ištirpimo neįvyks, nes 1-N acto rūgštis menkai jonizuojasi, ir kilusių iš jos hidrogeno jonų koncentracija bus tiek maža, kad negalės įvykti bent kiek žymesnės asociacijos oksalato jonų - $C_2\overset{--}{O}_4$ su hidrogeno jonais - $\overset{+}{H}$; vadinasi, oksalato jonai nebus pašalinti iš tirpalo, todel ir nebus progos kalcio oksalato nuosėdoms eiti tirpalan, nes kalcio oksalato tirpingumo sandaugos pastovumas bus maža sutrukdytas, ar net visai nebus sutrukdytas.

§ 31. Druskos rūgšties kiekis reikalingas tam tikram kiekiui kalcio oksalato ištirpinti galima suskaičiuoti tokiu būdu.

Į tirpingumo sandaugos lygtį:

$$[\overset{--}{C_2O_4}]\cdot[\overset{++}{Ca}] = P_{CaC_2O_4} = 2.10^{-9},$$

įvedame $[\overset{--}{C_2O_4}]$ vertę iš lygties:

$$\frac{[\overset{+}{H}]^2 . [\overset{--}{C_2O_4}]}{[H_2C_2O_4]} = 1,9 . 10^{-6};$$

$$\text{t. y. } [\overset{--}{C_2O_4}] = \frac{1,9 . 10^{-6} . [H_2C_2O_4]}{[\overset{+}{H}]^2};$$

Tai padarę gauname:

$$\frac{1,9 . 10^{-6} . [H_2C_2O_4]\cdot[\overset{++}{Ca}]}{[\overset{+}{H}]^2} = 2 . 10^{-9};$$

$$\text{iš čia gauname: } [\overset{+}{H}] = 31,5 \sqrt{[H_2C_2O_4].[\overset{++}{Ca}]}\,.$$

Tai ir yra ryšys tarp hidrogeno jonų koncentracijos - $[\overset{+}{H}]$ (arba, apytikriai imant, druskos rūgšties koncentracijos) iš vieno šono, palaidos rūgštymų rūgšties ir kalcio jonų koncentracijų — $[H_2C_2O_4]$ ir $[\overset{++}{Ca}]$ iš kito šono.

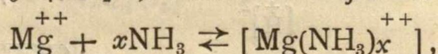
§ 32. Silpnieji šarmai, kaip antai, amonio hidroksidas - $[NH_4]OH$, lygiai taip pat, kaip ir silpnos rūgštys, menkai pasiduoda jonizuojami, vadinasi, jų prigimtis yra tokia, kad šių šarmų kationai gali koegzistuoti greta savo anionų t. y. hidroksilo jonų - $\overset{-}{OH}$, tik mažiausiomis koncentracijomis (žiūr. § 12). Todel, jeigu į amonio hidroksido tirpalą įvesime amonio druskų, iš kurių turi kilti daug amonio jonų, tuo mes priversime amonio ir hidroksilo jonus ($[\overset{+}{NH_4}]$ ir $\overset{-}{OH}$) asociuotis, vadinasi, pasišalinti, kad išlaikytume amonio hidroksidui atatinkamą disociacijos konstantą.

Toksai procesas įvyksta, kai amonio chlorido bus paveiktas, sakysim, magnio hidroksidas - $Mg(OH)_2$. Kilę čia iš amonio chlorido (stipraus elektrolito) amonio jonai atsiduria podraug su hidroksilo jonais - $\overset{-}{HO}$, kilusiais iš magnio hidroksido - $Mg(OH)_2$, ir, negalėdami koegzistuoti, pavirs amonio hidroksido - NH_4OH molekulomis, o paskui amoniaku ir vandeniu. Sumažėjus tos priežasties dėliai hidroksilo jonų koncentracijai - $[\overset{-}{OH}]$, nebebus išlaikyta tirpingumo sandauga:

$$[\overset{++}{Mg}].[\overset{-}{OH}]^2 = P_{Mg(OH)_2} = 1,2 . 10^{-11};$$

jai atstatyti turės ištirpti tam tikri magnio hidroksido nuosėdų kiekiai. Žodžiu, magnio hidroksido - $Mg(OH)_2$ ištirpimo procesas, pavartojus amonio chlorido, eina visai analogiškai su kalcio oksalato - CaC_2O_4 ištirpimu, druskos rūgščiai paveikus; tik čia pasidaro silpnųjų šarmų - NH_4OH molekulų, o tenai— silpnos rūgšties - $H_2C_2O_4$ molekulų.

Pastaba.— Tirpstant magnio hidroksido - $Mg(OH)_2$ nuosėdoms amonio chloride, pasireiškia čia dar kitas procesas, būtent, čia palaidas amoniakas (amonio hidroksidas vandens tirpale yra visuomet tam tikroj pusiausviroj su amoniaku: $[NH_4]OH \rightleftarrows NH_3 + H_2O$) dedasi reakcijon su magnio jonais:



$$\overset{++}{Mg} + xNH_3 \rightleftarrows [Mg(NH_3)_x]^{++},$$

pasidarant kompleksiniam magnio poliamino - jonui. Tokiu būdu amoniakas tampa surištas, ir reakcija: $[\overset{+}{NH_4}] + \overset{-}{OH} \rightleftarrows$ $\rightleftarrows [NH_4]OH \rightleftarrows NH_3 + H_2O$ dar daugiau nueina viršutinio iešmelio kryptimi.

KOMPLEKSINIAI JONAI.

§ 33. Jau § 28 buvo pažymėta, kad kompleksinių jonų susidarymas gali būti nuosėdų ištirpimo priežastis. Tam pavyzdį paimsime geležies (II) cianido—$Fe(CN)_2$ ištirpimą, kalio cianidui - KCN paveikus.

Geležies (II) cianidas - $Fe(CN)_2$ menkai tirpsta vandeny ir, ryšium su šiuo, jo tirpingumo sandauga—$[\overset{++}{Fe}] . [\overset{-}{CN}]^2 =$ $= P_{Fe(CN)_2}$ yra mažas dydis. Taigi, suleisdami geležies (II) sulfatą - $FeSO_4$ su nedideliu kalio cianido kiekiu, gauname geležies (II) cianido - $Fe(CN)_2$ nuosėdų.

Tačiau, įvesdami kalio cianido perteklių, ne tik nesumažinsime geležios (II) cianido tirpingumo, bet atvirkščiai — pigiai ištirpinsime nuosėdas. Sakytu būdu paruoštame tirpale nebeturėsime daugiau geležies (II) jonų - $\overset{++}{Fe}$; bent paprastai vartojami reagentai: šarmai, amonio sulfidas ir t. t. neišskirs čia geležies (II) hidroksido, sulfido ir k. nuosėdų; pagaliau, praleidę eletros srovę, iš elektrolizio reiškinių pastebėsime, kad geležis gali čia eiti ir ancdo linkme. Tokiu būdu geležis pasirodo esanti čia įterpta į kaž kokį kūnelį ir

tas kūnelis yra apkrautas minusinės elektros. Tiksliau dalyką panagrinėjus, paaiškėjo, kad to kūnelio sudėtis — $Fe(CN)_6$, be to, jis apkrautas keturiais elektros našuliais; tokiu būdu kūnelio tiksli formula — $[Fe(CN)_6]^{----}$.

Įėjęs į šį kūnelį geležies atomas lyg ir paslepia savo savybes, ir visas kūnelis veikia kaip vienas vienetas, kuriame geležies (II) ir cianido jonų savybės bus nuslopintos *).

Tokiuose kompleksuose geležis (II) pajėgia sulaikyti ne du cianido - CN radikalu, bet šešis, taigi čia pasireiškia geležies papildomas valentingumas **).

Tokio kompleksinio jono valentingumo skaičius pigiai galima suskaičiuoti, jeigu priimti domėn centrinio atomo ir radikalų valentingumo skaičius.

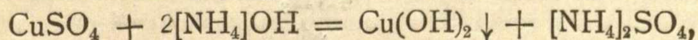
Taigi, geležies (II) cianido ištirpimas kalio cianido perteklius poveikiu pareina nuo to, kad geležies (II) jonai sudaro su 6 cianido jonais - $\overset{-}{CN}$ atskirą vienetą — kompleksinį geležies (II) heksacianido joną - $[Fe(CN)_6]^{----}$; **tokiu būdu pranykus geležies ir cianido jonams, tirpingumo sandaugoj:**

$$[\overset{++}{Fe}] . [\overset{-}{CN}]^2 = P_{Fe(CN)_2},$$

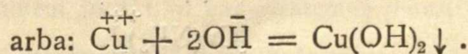
jų nebeužteks, tirpingumo sandaugai pastoviai išlaikyti; tirpingumo sandaugos konstantai atstatyti turės tirpti vis naujos nuosėdų porcijos, kol pagaliau ištirps visos nuosėdos (jeigu tik buvo įvestas pakankamas cianido kiekis).

§ **34.** Paimsime antrą pavyzdį—kompleksinių poliamino-jonų susidarymą.

Suleidžiant amonio hidroksido ir vario druskos tirpalus, iš pradžių atsiranda vario oksidruskės, o paskui ir vario hidroksido nuosėdų, pavyzdžiui:



$$CuSO_4 + 2[NH_4]OH = Cu(OH)_2 \downarrow + [NH_4]_2SO_4,$$



$$\text{arba: } \overset{++}{Cu} + 2\overset{-}{OH} = Cu(OH)_2 \downarrow .$$

*) Taip antai $[Fe(CN)_6]^{----}$ jono sudarytoji druska, pav., $K_4[Fe(CN)_6]$, yra nenuodinga, o KCN — baisūs nuodai.

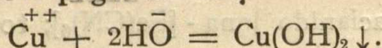
**) Suma visų radikalų ar molekulų, kurie įeina į vieną kompleksą su centriniu atomu (Fe), apibūdina to atomo vadinamąjį koordinacijos skaičių. Dažniausiai pasitaiko koordinacijos skaičiai 6 ir 4.

Pilant amonio hidroksido tirpalo truputį daugiau, nuosėdos tuojau ištirpsta ir pasidaro mėlynos spalvos tirpalas.

Suprantamas dalykas, kad taikindami čia tirpingumo sandaugos dėsnį:

$$[\overset{++}{Cu}] . [\overset{-}{OH}]^2 = P_{Cu(OH)_2},$$

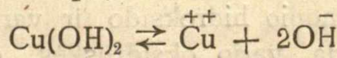
mes turėtumėm gauti kaip tik atvirkščią rezultatą, nes nuo hidroksilo jonų pertekliaus, einant šiuo dėsniu, vario jonų koncentracija - $[\overset{++}{Cu}]$ turėtų sumažėti. Bet taip nėra, nes čia pasidaro kompleksinių jonų, o paprastieji vario jonai - $\overset{++}{Cu}$ pranyksta. Kad tikrai šių vario paprastųjų jonų pasilieka nedaug, galima spręst iš to, kad toksai tirpalas jau nerodo kai kurių vario jono - $\overset{++}{Cu}$ reakcijų; pavyzdžiui, čia nebepasidaro nuosėdų, paveikiant preskiestam šarmų tirpalui, nors, bendrai imant, vario jonai - $\overset{++}{Cu}$ sklandžiai dedasi reakcijon su hidroksilo jonais - $\overset{-}{OH}$ pagal schemą:



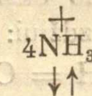
$$\overset{++}{Cu} + 2H\overset{-}{O} = Cu(OH)_2\downarrow.$$

Taigi, vario jonų - $\overset{++}{Cu}$ savybės bus čia lyg ir paslėptos; tai aiškinama tokiu būdu, kad vario jonas yra susidėjęs su amoniako - NH_3 molekulomis, sudarydamas naują atskirą dalelę — vario tetramino-joną, t. y. $[Cu(NH_3)_4]^{++}$.

Vario tetramino-jonas, veikia kaip tam tikras sveikas vienetas, kurio dalyvių — vario jono - $\overset{++}{Cu}$ ir amoniako molekulų - NH_3 savybės yra nuslopintos. Visa byla galima schematiškai apibūdinti šitaip *):

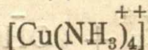


$$Cu(OH)_2 \rightleftarrows \overset{++}{Cu} + 2\overset{-}{OH}$$



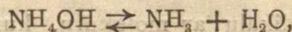


$$+ \\ 4NH_3 \\ \downarrow\uparrow$$



$$[Cu(NH_3)_4]^{++}$$

*) Amoniako - NH_3 molekulų amonio hidroksido tirpale yra pakankamai, nes vandeniniame tirpale amoniako koncentracija, einant pusiausvirą:



$$NH_4OH \rightleftarrows NH_3 + H_2O,$$

yra kaip tik gana didelė, sulyginant su amonio hidroksido - $[NH_4OH]$ koncentracija.

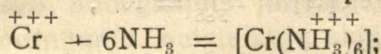
Tokio kompleksinio poliamino - kationo valentingumo skaičius bus toks pats, kaip ir paties metalo *) jono.

Taigi, vario hidroksido tirpimas amoniake pareina nuo to, kad vario jonas su amoniaku sudaro naują ir kaip tik kompleksinį vienetą — vario tetramino-joną - $[Cu(NH_3)_4]^{++}$; tos priežasties dėliai tirpingumo sandaugai:

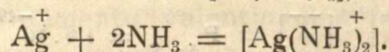
$$[\overset{++}{Cu}].[\overset{-}{OH}]^2 = P_{Cu(OH)_2},$$

jau nebeužteks vario jonų - $\overset{++}{Cu}$; tirpingumo sandaugai atstatyti ir vyksta vario hidroksido - $Cu(OH)_2$ tirpimas.

Panašiu būdu susidaro ir kiti kompleksiniai kationai:

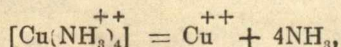


$$\overset{+++}{Cr} + 6NH_3 = [Cr(NH_3)_6]^{+++};$$

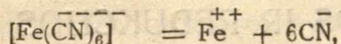


$$\overset{+}{Ag} + 2NH_3 = [Ag(NH_3)_2]^{+}.$$

§ **35. Kompleksinių jonų pastovumas.**— Kad ir tampriausiu būdu surišti kompleksiniai jonai vis delto šiek tiek susiskaido į savo komponentus pagal schemas:

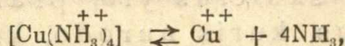


$$[Cu(NH_3)_4]^{++} = \overset{++}{Cu} + 4NH_3,$$



$$[Fe(CN)_6]^{----} = \overset{++}{Fe} + 6\overset{-}{CN},$$

Vienų kompleksinių jonų prigimtis yra tokia, kad jie gali egzistuoti tik podraug su didesniais savo komponentų kiekiais; pavyzdžiui, pusiausviroj:



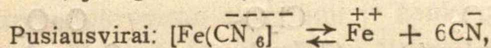
$$[Cu(NH_3)_4]^{++} \rightleftarrows \overset{++}{Cu} + 4NH_3,$$

turi būti paprastųjų vario jonų - $\overset{++}{Cu}$ ir amoniako molekulų ne labai mažas kiekis; ir tikrai: vario jonų - $\overset{++}{Cu}$ yra čia daug daugiau, negu tai atatiktų (hidrosulfidui - H_2S dar esant) vario sulfido tirpingumo sandaugai:

$$[\overset{++}{Cu}].[\overset{--}{S}] = P_{CuS} = 8,5.10^{-45},$$

todel hidrosulfidas - H_2S ir gali čia išskirti juodas vario sulfido nuosėdas.

Kitų kompleksinių jonų prigimtis yra tokia, kad jau minimalių kiekių šių jonų komponentų (sakysime, geležies jonų ir cianido jonų) užtenka, kad įgalintumėm juos, t. y. kompleksinius jonus, egzistuoti. Tokie, pavyzdžiui, yra geležies (II) heksacianido jonai - $[Fe(CN)_6]^{----}$.



Pusiausvirai: $[Fe(CN)_6]^{----} \rightleftarrows \overset{++}{Fe} + 6\overset{-}{CN}$,

palaikyti reikalinga čia labai maža $\overset{++}{Fe}$ ir $\overset{-}{CN}$ jonų; ir, būtent, taip ma-

*) Komplekse $[Cu(NH_3)_4]^{++}$ vario (centrinio atomo) koordinacijos skaičius yra 4.

ža geležies jonų, kad pavyzdžiui, hidrosulfidas ar amonio sulfidas negali čia išskirti geležies (II) sulfido - FeS nuosėdų; vadinasi, tirpingumo sandaugai:

$$[\overset{++}{Fe}].[\overset{--}{S}] = P_{FeS} = 10^{-8},$$

pasiekti nebeužtenka jau geležies (II) jonų - $\overset{++}{Fe}$.

Bendrai, juo daugiau komponentų *), iš kurių susidaro kompleksiniai jonai, koegzistuoja greta kompleksinių jonų, juo mažiau pastovus laikomas yra pats kompleksinis jonas. Pastoviausieji jonai — $[\overline{Fe(CN)_6}]$ ir $[\overline{Ag(CN)_2}]$. Ir tikrai: greta šių kompleksinių jonų gali būti taip maža paprastųjų geležies - $\overset{++}{Fe}$ ir sidabro - $\overset{+}{Ag}$ jonų, kad šių jonų gali neužtekti tirpingumo sandaugai:

$$[\overset{++}{Fe}].[\overset{--}{S}] = P_{FeS} = 10^{-8},$$

ir tirpingumo sandaugai:

$$[\overset{+}{Ag}]^2 \cdot [\overset{--}{S}] = P_{Ag_2S} = 1{,}6 . 10^{-49},$$

palaikyti, nors ir būtų paveikta sulfido jonų pertekliumi.

OKSIDACIJOS IR REDUKCIJOS REAKCIJOS.

§ 36. VALENTINGUMO SKAIČIUS. — **Elemento valentingumo skaičius yra, praktiškai imant, toksai skaičius, kuris nurodo, kiek hidrogeno atomų yra susiję su kalbamojo elemento vienu atomu, arba kiek hidrogeno atomų yra elemento vieno atomo pavaduota.**

Pavyzdžiai.

HCl	H_2O	NH_3	CH_4
Cl 1-valentis	O 2-valentis	N 3-valentis	C 4-valentė
Na_2O	CaO	N_2O_3	CO_2
Na 1-valentis	Ca 2-valentis	N 3-valentis	C 4-valentė
N_2O_5	SO_3	Cl_2O_7	OsO_4
N 5-valentis	S 6-valentė	Cl 7-valentis	Os 8-valentis

Vieno ir to paties elemento valentingumo skaičius nėra pastovus: jis keičiasi destis kuris junginys.

*) Koncentracijos atžvilgiu.

Jau grynai praktiškais sumetimais, būtent, kai yra reikalo sudaryti schemos redukcijos ir oksidacijos reakcijoms, naudinga nustatyti valentingumo skaičiui ženklas, t. y. kalbėti apie elemento valentingumo neigiamąjį ir teigiamąjį skaičių. Tokiais atvejais vienos rūšies elementams, kaip antai, fluorui - F ir oksigenui - O, valentingumo skaičius tenka imti su minuso ženklu; o kitos rūšies elementams, kaip antai, natriui - Na, kaliui - K, kalciui - Ca, bariui - Ba, hidrogenui - H, valentingumo skaičius tenka imti su pliuso ženklu; pagaliau, kai kurie elementai, kaip antai, siera - S, pareiškia neorganiniuose junginiuose vienu atveju teigiamąjį valentingumą (SO_2), o kitu—neigiamąjį (Na_2S).

Kai susidaro neorganinis junginys, tai junginy vienų elementų valentingumo neigiamųjų skaičių suma visuomet yra lygi su kitų elementų valentingumo teigiamųjų skaičių suma; kitaip sakant, valentingumo teigiamieji skaičiai kompensuoja tame pačiame junginy valentingumo neigiamus skaičius; vadinasi, šiuo atžvilgiu molekulos lieka visuomet subalansuotos, indiferentinės.

Pasinaudojant tuo, kas anksčiau pasakyta, pigu surasti valentingumo skaičius bet kuriam elementui, ypač kai molekuloj tedalyvauja tik du elementu.

Paėmę, pavyzdžiui, junginį FeF_3, rašome:
(geležies valentingumo skaičius $\times$ 1) $+$ (fluoro valentingumo skaičius $\times$ 3) $=$ 0;

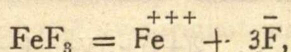
arba:

(geležies valentingumo skaičius $\times$ 1) $+$ (-1×3) $=$ 0.

Iš čia eina:

geležies valentingumo skaičius $= +3$.

Jeigu dabar atsiminsime, kad FeF_3 elektrolitinė disociacija eina tokia schema:



$$FeF_3 = \overset{+++}{Fe} + 3\overset{-}{F},$$

tai prieiname išvadą, kad čia elemento valentingumo skaičius ir jo ženklas yra identiškas su elementarinio jono elektros apkrovimo skaičiumi ir ženklu.

Neigiamųjų ir teigiamųjų valentingumo skaičių schema dažnai galima vartoti lyg ir nepriklausomai nuo esamos valentingumo elektroninės teorijos; tačiau, kai kuriais atžvilgiais, pavyzdžiui, kai turima elementarinių jonų ($\overset{++}{Fe}$, $\overset{+++}{Fe}$,

$\bar{F}$, $\bar{Cl}$, $\overset{+}{Na}$ ir t. t.), aiškiai pasireiškia ryšis tarp valentingumo skaičiaus ir jono elektros apkrovimo skaičiaus.

Kokia gi yra valentingumo skaičiaus fizinė prasmė, kai turime elementarinius jonus? Susidarant druskoms iš dviejų elementų, vienos rūšies atomai paliečia kitos rūšies atomus ir tuomet atomuose įvyksta naujas periferinių elektronų pasiskirstymas: metalo atomuose pasidaro elektronų nepriteklius, o nemetalo atomuose — elektronų perteklius, ir tokiu būdu gauname teigiamuosius ir neigiamuosius jonus. Pasprukusių vieno atomo elektronų skaičius kaip tik atatiks tuomet jo valentingumo teigiamą skaičių, o kito atomo gautųjų elektronų skaičius atatiks jo valentingumo neigiamą skaičių.

Pavyzdžiui, natrio atomams palietus chloro atomus, iš natrio atomo gali pasprukti vienas elektronas, kuris ir įeina į chloro atomo periferinių elektronų sistemą; natrio atomas, netekęs elektrono, tampa teigiamuoju natrio jonu - $\overset{+}{Na}$, o chloro atomas, gavęs elektroną, tampa neigiamuoju chlorido jonu - $\bar{Cl}$. Kalbėdami dabar apie elementų valentingumo skaičius natrio chloride, natrio valentingumo skaičių mes išreiškiame skaičiumi + 1, o chloro skaičiumi—1.

T a i g i, v a l e n t i n g u m o s k a i č i a i v i s a i a t a t i n k a č i a e l e k t r o s a p k r o v i m o s k a i č i u s i r y r a s u t u o p a č i u ž e n k l u.

§ 37. Valentingumas skaičiaus nustatymas, kai molekuloj dalyvauja daugiau, kaip dviejų rūšių atomai.

Junginio bet kuriam elementui valentingumo skaičiui surasti, pirma reikia žinoti valentingumo skaičius kitų elementų, sudarančių tą patį junginį, ir priimti domėn, kad molekulos visų atomų valentingumo skaičių algebrinė suma iš viso yra nulius.

Pavyzdžiai.

I. Norėdami surasti sierai valentingumo skaičių sieros rūgšty - H_2SO_4, rašome:

$$H_2SO_4 \;.\;.\;.\;.\; 2(+1)+1(V_S)+4(-2)=2,$$

$$\text{iš čia eina: } V_S = +6.$$

Taigi, sieros rūgšty sieros valentingumo skaičius yra + 6.

II. Sieros valentingumo skaičiui natrio sulfide - Na_2S surasti rašome:

$$Na_2S \;.\;.\;.\;.\; 2(+1)+V_S=0,$$

$$\text{iš čia eina: } V_S = -2.$$

III. Mangano kalio permanganate - $KMnO_4$ valentingumo skaičiui surasti, rašome:

$$KMnO_4 \;.\;.\;.\;.\; 1(+1)+1(V_{Mn})+4(-2)=0,$$

$$\text{iš čia eina: } V_{Mn} = +7.$$

IV. Azoto amonio chloride - $[NH_4]Cl$ valentingumo skaičiui surasti, rašome:

$$[NH_4]Cl \ldots \quad 1(V_N) + 4(+1) + 1(-1) = 0,$$
$$\text{iš čia:} \quad V_N = -3.$$

P a s t a b a. — (i). Yra atsitikimų, kai molekuloj vienas elemento atomas yra skirtingo valentingumo skaičiaus, negu kitas to paties elemento atomas.

P a v y z d y s — n a t r i o t i o s u l f a t a s - $Na_2S_2O_3$. Šis junginys galima nagrinėti, kaipo natrio sulfatas, kuriame vienas oksigenas (valentigumo skaičiaus — 2) pakeistas siera. Natrio sulfate - Na_2SO_4 siera turi valentingumo skaičių $+6$, tokia siera ir pasilieka natrio tiosulfate; bet natrio tiosulfate yra ir kita siera, ji yra pakeitusi oksigeną, vadinasi, šios sieros valentingumo skaičius —2. Tokiais atvejais gaima kalbėti tik apie „vidurinį" formaliu atžvilgiu sieros valentingumo skaičių, kuris yra $\frac{1}{2}[1(+6)+1(-2)] = +2$.

Ši „vidurinė" sieros vertė pigiai surandama iš bendrosios schemos:

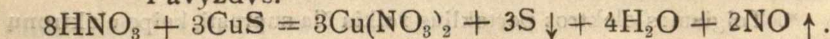
$$Na_2S_2O_3 \ldots \quad 2(+1) + 2(V_S) + 3(-2) = 0,$$
$$\text{iš čia eina:} \quad V_S = +2.$$

(ii). Kai yra reikalo nustatyti valentingumo skaičius bet kuriam elementui jo junginy su oksigenu, šiojo valentingumo skaičių išreiškiame skaičiumi —2. Tatai mums leidžia tinkamai apibūdinti bet kurio kito elemento valentingumo skaičių. Tačiau, kai pasitaiko tokie junginiai, kaip H_2O_2, kur oksigeno vienas atomas yra susijęs su kitu oksigeno atomu, grupė (O . O) negalima laikyti 4-valente. Ir iš tikrųjų, kokia bebūtų strukturinė hidroperoksido - H_2O_2 formula $\left(\begin{matrix} O-H \\ | \\ O-H \end{matrix}, \text{ ar } \begin{matrix} O \quad H \\ \| \diagup \\ O-H \end{matrix}\right)$, mes matome, kad dviem oksigeno atomams čia tenka iš viso du hidrogeno atomu; taigi, vidutiniškai imant, kiekvienam oksigeno atomui tenka tik vienas hidrogeno atomas, kitaip sakant, kiekvienas oksigeno atomas yra čia, vidutiniškai imant, tik vienvalentis (neigiamai). Taigi visa (O.O) grupė yra viso labo 2 - valentė (neigiama).

Pabrėžtina, kad nustatomieji aukščiau nurodytu būdu valentingumo skaičiai, o ypač „viduriniai" valentingumo skaičiai, kartais yra bent kiek formalūs ir dar neapibūdina molekulinės struktūros; sakytieji skaičiai tačiau tinka koeficientams oksidacijos ir redukcijos reakcijose subalansuoti.

§ 38. Valentingumo skaičiaus pakeitimai. — Ištisoj reakcijų eilėj elemento valentingumo skaičius nepasilieka toksai, koks buvęs, bet keičiasi.

Pavyzdys:

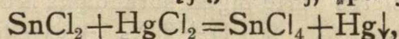


$$8HNO_3 + 3CuS = 3Cu(NO_3)_2 + 3S \downarrow + 4H_2O + 2NO \uparrow.$$

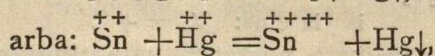
Azoto rūgšty buvęs 5-valentis azotas virsta paskui azoto okside 2-valenčiu; antra vertus, vario sulfide buvusi —2-valentė siera pavirsta palaida. Vadinasi, reakcijoj azotas yra netekęs 3 valentingumo skaičiaus vienetų, o siera įgijusi valentingumo skaičiaus 2 vienetu.

Valentingumo skaičių atmaina bendrai įvyksta tąja prasme, kad kiek valentingumo skaičiaus vienetų reakcijoj pameta vieni elementai, tiek išviso valentingumo skaičiaus vienetų turi įgyti toj pačioj reakcijoj kiti elementai.

Ši taisyklė atrodo visai reali ir yra lengvai suprantama, kai mes turime paprastųjų, elementarinių jonų oksidacijos ir redukcijos procesus. Ir iš tikrųjų, tokioj, įpavyzdžiui, reakcijoj:



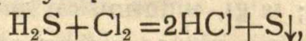
$$SnCl_2+HgCl_2=SnCl_4+Hg\downarrow,$$



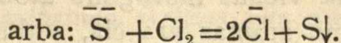
arba: $\overset{++}{Sn}+\overset{++}{Hg}=\overset{++++}{Sn}+Hg\downarrow,$

alavo jonas, buvęs 2 - valenčiu, pavirsta keturvalenčiu, o 2 - valentis gyvsidabrio jonas pavirsta palaidu gyvsidabriu, taigi, alavo jonas įgijo teigiamos elektros 2 apkrovimų perteklíaus *), o gyvsidabrio jonas neteko tokio pat teigiamos elektros pertekliaus *); o iš viso sistemoj: $\overset{++}{Sn}+\overset{++}{Hg}$ turėjome 4 elektronų nepriteklių, tą patį elektronų nepriteklių turime ir sistemoj: $\overset{++++}{Sn}+Hg$; vadinasi bendras elektronų nepritekliaus skaičius nepasikeitė.

Paimsime dar pavyzdį:



$$H_2S+Cl_2=2HCl+S\downarrow,$$



arba: $\overset{--}{S}+Cl_2=2\bar{Cl}+S\downarrow.$

Čia mes turime, kad neigiamai 2 - valentė siera pavirto palaida, vadinasi, ji neteko 2 elektronų, bet tuo pačiu laiku šiuos elektronus yra įgijęs chloras, patapęs chlorido jonu - $\bar{Cl}$; taigi, sistemoj $\overset{--}{S}+Cl_2$ turėjome 2 elektronų perteklių, tą patį elektronų perteklių turėsime sistemoj $2\bar{Cl}+S$.

Bendrai, kai tarp jonų įvyksta oksidacijos ir redukcijos procesai, visos sistemos elektronų perteklius arba nepriteklius išsilaiko, koks buvęs prieš reakciją.

*) Teigiamcs elektros perteklius reikia čia suprasti, kaipo elektronų nepriteklius.

§ **39. Oksidacijos ir redukcijos reakcijų apibūdinimas.** Visi tie procesai, kai atomai ar atomų grupės (radikalai) sumažina savo valentingumo skaičių, vadinasi redukcijos reakcijomis (kalbamųjų atomų ar atomų grupių, t. y. radikalų, atžvilgiu). Antra vertus, visi tie procesai, kai atomai ar atomų grupės, (radikalai), padidina savo valentingumo skaičių, vadinasi oksidacijos reakcijomis (kalbamųjų atomų ar atomų grupių, t. y. radikalų, atžvilgiu).

Iš to, kas buvo pasakyta, eina: jeigu vienų atomų atžvilgiu vyksta redukcijos reakcija, tai tuo pačiu metu kitų atomų atžvilgiu (toj pačioj sistemoj) turi vykti oksidacijos reakcja. Bendrai, nėra $\frac{\text{redukcijos}}{\text{oksidacijos}}$ be $\frac{\text{oksidacijos}}{\text{redukcijos}}$.

§ **40. Oksidatoriai ir reduktoriai.** — Tokios substancijos, kurių elementų valentingumo skaičiai lengvai gali sumažėti, vadinasi o k s i d a t o r i a i.

Oksidatorių pavyzdžiai.

Azoto rūgštis - HNO_3. 5 - valentis azotas gali būti redukuotas iki 4 - valenčio (NO_2), 3 - valenčio (N_2O_3), 2 - valenčio (NO), 1 - valenčio (N_2O), palaido azoto - (N_2), —3 - valenčio (NH_3) ir tt.

Palaidi haloidai — Cl_2, Br_2, J_2. Gali būti redukuoti iki — 1 - valenčių haloidų (HCl, $NaCl$ ir t.t.).

Palaidas oksigenas - O_2. Dažniausiai redukuojamas iki vandens - H_2O.

Hidroperoksidas - H_2O_2. Atpalaiduoja oksigeną, pavirsdamas vandeniu.

Berthollet'o druska - $KClO_3$. 5 - valentis chloras gali būti redukuotas net iki —1 - valenčio (KCl).

Tokios substancijos, kurių elementų valentingumo skaičiai veikiai gali padidėti, vadinasi r e d u k t o r i a i.

Reduktorių pavyzdžiai.

Alavo (II) chloridas - $SnCl_2$. 2 - valentis alavas gali patapti 4 - valenčiu.

Hidrosulfidas - H_2S. — 2 - valentė siera gali patapti palaida (S) ar oksiduotis iki 4 - valentės (SO_2), 6 - valentės (SO_3).

Sieros (IV) oksidas - SO_2. 4 - valentė siera duodasi oksiduojama iki 6 - valentės (SO_3, H_2SO_4).

Pastaba. — Tam tikrais atsitikimais oksidatoriai gali vaidinti reduktorių rolę, antra vertus, kai kurie reduktoriai gali vaidinti ir oksidatorių rolę.

Pavyzdžiai.

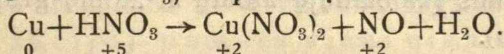
Reakcijoj $2HMnO_4+5H_2O_2+2H_2SO_4=2MnSO_4+8H_2O+5O_2\uparrow$ hidroperoksidas - H_2O_2 redukuoja permangano rūgštį - $HMnO_4$, pats pavirsdamas palaidu oksigenu.

Reakcijoj $SO_2+2H_2S=3S\downarrow+2H_2O$ sieros (IV) oksidas yra oksidavęs hidrosulfidą iki palaidos sieros, pats pavirsdamas taip pat palaida siera.

§ 41. Koeficientų suskaičiavimas $\frac{\text{oksidacijos}}{\text{redukcijos}}$ reakcijose.

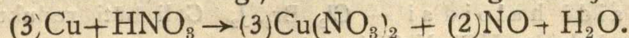
Iš pradžių reikia parašyti reakcija bendru pavidalu, t. y. tik pažymėti reakcijai pavartotos substancijos ir paskui reakcijos produktai.

Kai reikia, pavyzdžiui, parašyti lygtis reakcijai tarp Cu ir HNO_3, iš pradžių sudarome schemą:



$$\underset{0}{Cu} + H\underset{+5}{N}O_3 \rightarrow \underset{+2}{Cu}(NO_3)_2 + \underset{+2}{N}O + H_2O.$$

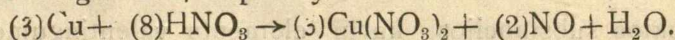
Dabar tenka pastebėti, kaip pasikeičia valentingumo skaičiai: (i) 0 - valentis varis pavirsta 2 - valenčiu; tai reiškia, kad reakcijoj jis duodasi oksiduojamas: kiekvienas jo atomas įgyja valentingumo skaičiaus 2 vienetu; (ii) 5 - valentis azotas pavirsta 2 - valenčiu; tai reiškia, kad reakcijoj jis duodasi redukuojamas: kiekvienas jo atomas pameta valentingumo skaičiaus 3 vienetus. Aiškus dalykas, kad sunaudojamų iš vienos šono valentingumo skaičiaus vienetų turi būti tiek, kiek bus iš antro šono pamesta. Balansas pasiekiamas čia tik tuomet, jeigu bus paimta vario 3 atomai ir jeigu bus redukuotos azoto rūgšties 2 molekulos. Taigi, tie koeficientai galima jau fiksuoti:



$$(3)Cu + HNO_3 \rightarrow (3)Cu(NO_3)_2 + (2)NO + H_2O.$$

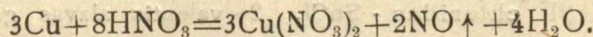
Toliau, turime priimti domėn, kad variui, pavirtusiam 2 - valenčiu, tenka dabar pavaduoti hidrogenas azoto rūgšty. Šiam tikslui reikalingos dar azoto rugšties 6 molekulos. Taigi azoto rūgšties reikalinga paimti 6 + 2=8 molekulos.

Todel galima jau parašyti:



$$(3)Cu + (8)HNO_3 \rightarrow (3)Cu(NO_3)_2 + (2)NO + H_2O.$$

Kadangi reakcijai paimtos 8 azoto rūgšties molekulos, tai turi pasidaryti 4 vandens molekulos:

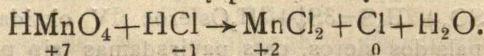


$$3Cu + 8HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O.$$

Pastaba. — (i) Prie progos tenka pažymėti, kad, azoto rūgščiai veikiant metalus, beveik niekuomet nepasidaro palaido hidrogeno; išimtį sudaro reakcija tarp praskiestos azoto rūgšties ir magnio.

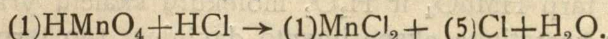
(ii) Kai veikiame metalus azoto rūgštimi, pasidaro įvairių azoto rūgšties redukcijos produktų: NO_2, NO, NH_3. Kurio produkto bus daugiausia, pareina nuo reakcijos apystovų: produktas NO_2 vyrauja, kai veikiame konc. azoto rūgštimi bet kurį metalą, NO — kai veikiame praskiesta azoto rūgštimi metalo varį. Tačiau, stechiometrinės proporcijos čia neišlaikomos, todel reakcijos lygtis yra čia tik apytikrė schema.

Paimsime dar tokį pavyzdį:



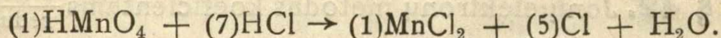
$$H\underset{+7}{Mn}O_4 + H\underset{-1}{Cl} \rightarrow \underset{+2}{Mn}Cl_2 + \underset{0}{Cl} + H_2O.$$

Reakcijos prasmė yra tokia, kad buvęs 7 - valentis manganas pavirsta 2-valenčiu, o buvęs —1 - valentis chloras pavirsta 0 - valenčiu, t. y. palaidu. Taigi, manganas atiduoda 7—2=5 valentingumo skaičiaus vienetų, o chloras įgyja 0—(— 1) = 1 valentingumo skaičiaus vienetą. Kad atsipalaidavusių valentingumo skaičiaus vienetų būtų lygiai tiek pat, kiek sunaudojamųjų, reikalinga, kad būtų paimta 1 molekula permanganato ir kad pasidarytų 5 chloro atomai:



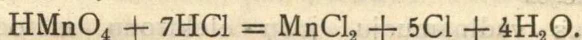
$$(1)HMnO_4+HCl \rightarrow (1)MnCl_2+(5)Cl+H_2O.$$

Toliau turime priimti domėn, kad redukuotas ir pavirtęs 2 - valenčiu manganas, eidamas mainų reakcija, turi pavaduoti hidrogeno 2 atomu; todel druskos rugšties reikia paimti viso labo: 5+2=7 molekulos:



$$(1)HMnO_4 + (7)HCl \rightarrow (1)MnCl_2 + (5)Cl + H_2O.$$

Suprantamas dalykas, kad iš (1 + 7) = 8 hidrogeno atomų turi pasidaryti vandens 4 molekulos:



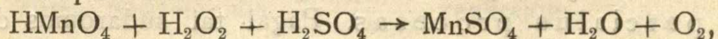
$$HMnO_4 + 7HCl = MnCl_2 + 5Cl + 4H_2O.$$

O norint, kad reakcijos produktai būtų išreikšti molekulomis, reikia visa padauginti 2 kartu:



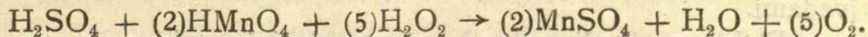
$$2HMnO_4 + 14HCl = 2MnCl_2 + 5Cl_2\uparrow + 8H_2O.$$

R e a k c i j o j t a r p $HMnO_4$ i r H_2O_2 s i e r o s r ū g š t i e s t i r p a l e:



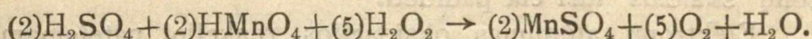
$$HMnO_4 + H_2O_2 + H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + H_2O + O_2,$$

7-valentis manganas, netekdamas savo valentingumo skaičiaus 5 vienetų, oksiduoja neigiamai vienvalentį (vidutiniškai imant) oksigeną hidroperokside iki palaido oksigeno, suteikdamas kiekvienam oksigenui valentingumo skaičiaus vieną vienetą. Kad atsipalaidavusių valentingumo skaičiaus vienetų būtų lygiai tiek pat, kiek sunaudojamųjų, reikalinga, kad šioj reakcijoj permanganato 2 molekulas atatiktų hidroperoksido 5 molekulos:



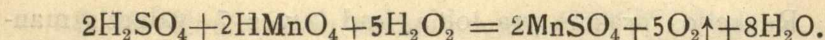
$$H_2SO_4 + (2)HMnO_4 + (5)H_2O_2 \rightarrow (2)MnSO_4 + H_2O + (5)O_2.$$

Toliau, turime priimti domėn, kad redukuotas ir pavirtęs 2-valenčiu manganas, turi pavaduoti 4 hidrogenus sieros rūgšty, vadinasi, tos sieros rūgšties reikia paimti 2 molekulos. Tokiu būdu:



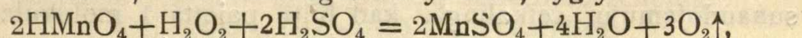
$$(2)H_2SO_4+(2)HMnO_4+(5)H_2O_2 \rightarrow (2)MnSO_4+(5)O_2+H_2O.$$

Suprantamas dalykas, kad iš 16 hidrogeno atomų turi pasidaryti 8 vandens molekulos. Taigi iš viso:



$$2H_2SO_4+2HMnO_4+5H_2O_2 = 2MnSO_4+5O_2\uparrow+8H_2O.$$

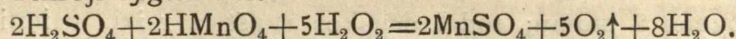
Pastaba. — Tenka pažymėti, kad redukcijos ir oksidacijos reakcijoms galima parinkti koeficientai ir neatsižvelgus į valentingumo skaičiaus pakeitimus. Tačiau tuomet pigiai gali atsitikti, kad, nors lygtis ir atrodys gerai subalansuota, bet iš esmės ji bus klaidinga. Pavyzdžiui, lygty:



$$2HMnO_4+H_2O_2+2H_2SO_4 = 2MnSO_4+4H_2O+3O_2\uparrow,$$

santykis tarp $HMnO_4$ ir H_2O_2 molekulų skaičių yra visai netikras ir neatatinka eksperimento davinius, tuo tarpu stechiometriniu atžvilgiu joje lyg ir visa tvarkoj.

Tikroji lygtis bus:



$$2H_2SO_4+2HMnO_4+5H_2O_2=2MnSO_4+5O_2\uparrow+8H_2O.$$

§ 42. Jonų-elektronų metodas koeficientams $\frac{\text{oksidacijos}}{\text{redukcijos}}$ reakcijose suskaičiuoti.

$\frac{\text{Oksidacijos}}{\text{redukcijos}}$ reakcija galima išreikšti greitai ir trumpai, pasinaudojus vadinamuoju jonų - elektronų metodu, kuris tinka išreikšti bet kuriai neorganinei $\frac{\text{oksidacijos}}{\text{redukcijos}}$ reakcijai vandeniniam tirpale. Pagal šį metodą $\frac{\text{oksidacijos}}{\text{redukcijos}}$ reakcija suskirstoma į du parcialiu procesu: a) oksidacijos parcialus procesas, b) redukcijos parcialus procesas. Pagal tai sudaromos dvejos lygtys. Be substancijų, dalyvaujančių oksidacijoj, į oksidacijos parcialaus proceso lygtį įrašomi elektronai - ε su neigiamuoju koeficientu, kitaip sakant, elektronai čia atimami. Antra vertus, be substancijų, dalyvaujančių redukcijoj, į redukcijos parcialaus proceso lygtį įrašomi dar elektronai su teigiamuoju koeficientu, kitaip sakant, elektronai čia įvedami.

Elektronų įvedimas redukcijos reakcijoj pateisinamas tuo, kad vykstant redukcijos reakcijai, padidėja neigiamųjų jonų skaičius ir jų elektros (neigiamos) apkrovimas; o teigiamųjų jonų skaičius ir jų elektros apkrovimas sumažėja; taigi, elektronų skaičius turi čia padidėti.

Elektronų atėmimas oksidacijos reakcijoj pateisinamas tuo, kad vykstant oksidacijos reakcijai, padidėja teigiamųjų jonų skaičius ir jų elektros apkrovimas; o neigiamųjų jonų

skaičius ir jų elektros (neigiamos) apkrovimas sumažėja; taigi, elektronų skaičius turi čia sumažėti.

Surašę abidvi lygtis (vieną — parcialiam oksidacijos procesui, antrą — parcialiam redukcijos procesui), dabar turime ir vieną ir kitą lygtį padauginti iš tokių sveikųjų skaičių, kad elektronų koeficientai abejose lygtyse būtų vienodi skaičiai (tik vienoj lygty su minuso, o kitoj su pliuso ženklu). Jeigu taip sutvarkytas lygtis sumesime krūvon, tai gausime vieną lygtį, kuri atatiks visą $\frac{\text{oksidacijos}}{\text{redukcijos}}$ reakciją.

Pastaba. — Parcialiose redukcijos ir oksidacijos lygtyse tenka dažnai figuruoti vandeniui: oksidacijos reakcijose, kai turi pasigaminti hidrogeno jonai - $\overset{+}{H}$, jie gali pasidaryti iš vandens, kurio oksigenas veiks oksiduojamą substanciją; redukcijos reakcijose, kai turi pranykti hidrogeno jonai - $\overset{+}{H}$, jie padaro vandenį, atitraukdami iš redukuojamos substancijos oksigeną.

Pavyzdžiai.

I. Reakcijoj tarp Cl_2 ir KJ pasidaro KCl ir J_2.

Kadangi $\overset{+}{K}$, buvęs prieš reakciją, pasilieka ir reakcijai įvykus, jo mes neįrašome į lygtis. Bendrai, neirašome tų jonų, kurie nepasikeičia $\frac{\text{redukcijos}}{\text{oksidacijos}}$ reakcijoje.

Oksidacijos lygtis. . . . $2\overset{-}{J} - 2\varepsilon = J_2$;

redukcijos lygtis . . . . $Cl_2 + 2\varepsilon = 2\overset{-}{Cl}$;

iš čia eina: $2\overset{-}{J} + Cl_2 = J_2 + 2\overset{-}{Cl}$.

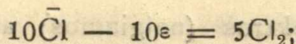
II. Reakcijoj tarp $HMnO_4$ ir HCl pasidaro $MnCl_2$, Cl_2 ir H_2O.

Oksidacijos lygtis. . . . $2\overset{-}{Cl} - 2\varepsilon = Cl_2$;

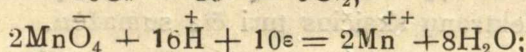
redukcijos lygtis . . . . $Mn\overset{-}{O_4} + 8\overset{+}{H} + 5\varepsilon = \overset{++}{Mn} + 4H_2O$.

Redukcijos lygty mes esame paėmę $8\overset{+}{H}$, nes juk reikia surišti visas oksigenas, būtent, jo 4 atomai; $\overset{+}{H}$ yra kilę iš HCl.

Padauginę dabar oksidacijos lygtį 5-kiais, o redukcijos— 2-m, gauname:



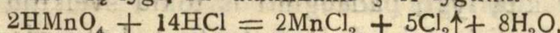
$$10\overset{-}{Cl} - 10e = 5Cl_2;$$



$$2Mn\overset{-}{O_4} + 16\overset{+}{H} + 10e = 2\overset{++}{Mn} + 8H_2O;$$

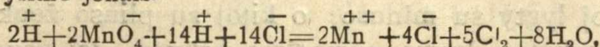
iš čia eina: $16\overset{+}{H} + 10\overset{-}{Cl} + 2Mn\overset{-}{O_4} = 2\overset{++}{Mn} + 5Cl_2\uparrow + 8H_2O.$

Sulyginsime šią lygtį su atatinkama § 41 lygtimi:



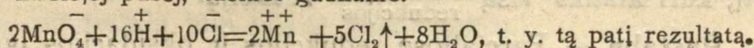
$$2HMnO_4 + 14HCl = 2MnCl_2 + 5Cl_2\uparrow + 8H_2O,$$

kurią nurašysime jonais:



$$2\overset{+}{H} + 2Mn\overset{-}{O_4} + 14\overset{+}{H} + 14\overset{-}{Cl} = 2\overset{++}{Mn} + 4\overset{-}{Cl} + 5Cl_2 + 8H_2O,$$

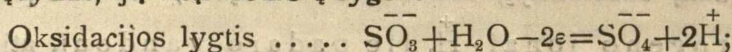
ir suprastinsime, išbraukdami tuos jonus, kurie pasitaiko lygties dešiniojoj ir kairiojoj pusėj; tuomet gauname:



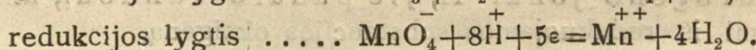
$$2Mn\overset{-}{O_4} + 16\overset{+}{H} + 10\overset{-}{Cl} = 2\overset{++}{Mn} + 5Cl_2\uparrow + 8H_2O,$$ t. y. tą patį rezultatą.

III. Reakcijoj tarp $KMnO_4$ ir Na_2SO_3 sieros rūgšties tirpale pasidaro K_2SO_4, Na_2SO_4, $MnSO_4$ ir H_2O.

Kadangi $\overset{+}{K}$ ir $\overset{+}{Na}$, buvę prieš reakciją, pasilieka ir reakcijai įvykus, jų neįrašome į lygtis.

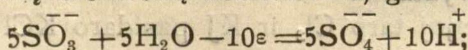


Oksidacijos lygtis ..... $\overset{--}{SO_3} + H_2O - 2e = \overset{--}{SO_4} + 2\overset{+}{H};$

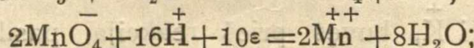


redukcijos lygtis ..... $Mn\overset{-}{O_4} + 8\overset{+}{H} + 5e = \overset{++}{Mn} + 4H_2O.$

Subalansavę elektronų koeficientus, gauname:



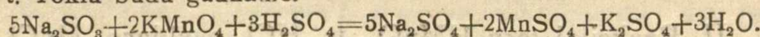
$$5\overset{--}{SO_3} + 5H_2O - 10e = 5\overset{--}{SO_4} + 10\overset{+}{H};$$



$$2Mn\overset{-}{O_4} + 16\overset{+}{H} + 10e = 2\overset{++}{Mn} + 8H_2O;$$

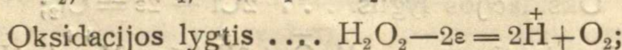
iš čia eina: $5\overset{--}{SO_3} + 2Mn\overset{-}{O_4} + 6\overset{+}{H} = 5\overset{--}{SO_4} + 2\overset{++}{Mn} + 3H_2O.$

Nesunku suprasti, kad nuo šios jonų lygties mes lengvai galime pereiti prie paprastosios lygties. Ir tikrai: mums buvo duota Na_2SO_3 ir $KMnO_4$ ir, be to, sieros rūgštis, todel mūsų gautoj lygty: $5\overset{--}{SO_3}$ bus asociavę su $10\overset{+}{Na}$, kas sudaro $5Na_2SO_3$; $2Mn\overset{-}{O_4}$ bus asociavę su $2\overset{+}{K}$, kas sudaro $2KMnO_4$; pagaliau $6\overset{+}{H}$ bus asociavę su $3\overset{--}{SO_4}$, kas sudaro $3H_2SO_4$ ir t. t. Tokiu būdu gauname:

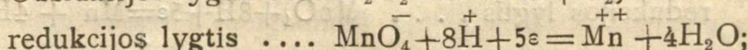


$$5Na_2SO_3 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 5Na_2SO_4 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 3H_2O.$$

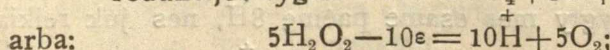
IV. Reakcijoj tarp H_2O_2, $KMnO_4$ sieros rūgšties tirpale pasidaro O_2, $MnSO_4$, $KHSO_4$ ir H_2O.



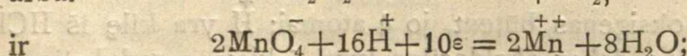
Oksidacijos lygtis .... $H_2O_2 - 2e = 2\overset{+}{H} + O_2;$



redukcijos lygtis .... $Mn\overset{-}{O_4} + 8\overset{+}{H} + 5e = \overset{++}{Mn} + 4H_2O;$



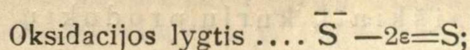
arba: $5H_2O_2 - 10e = 10\overset{+}{H} + 5O_2;$

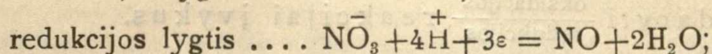


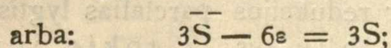
ir $2Mn\overset{-}{O_4} + 16\overset{+}{H} + 10e = 2\overset{++}{Mn} + 8H_2O;$

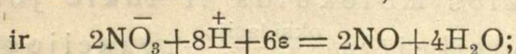
iš čia eina: $5H_2O_2 + 2Mn\overset{-}{O_4} + 16\overset{+}{H} = 5O_2\uparrow + 2\overset{++}{Mn} + 8H_2O.$

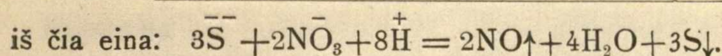
V. Reakcijoj tarp CuS ir HNO_3 pasidaro $Cu(NO_3)_2$, S, NO ir H_2O.


Oksidacijos lygtis .... $\overset{--}{S} - 2\varepsilon = S$;


redukcijos lygtis .... $\overset{-}{NO_3} + 4\overset{+}{H} + 3\varepsilon = NO + 2H_2O$;


arba: $3\overset{--}{S} - 6\varepsilon = 3S$;

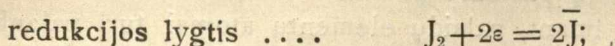

ir $2\overset{-}{NO_3} + 8\overset{+}{H} + 6\varepsilon = 2NO + 4H_2O$;

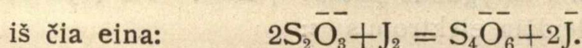

iš čia eina: $3\overset{--}{S} + 2\overset{-}{NO_3} + 8\overset{+}{H} = 2NO\uparrow + 4H_2O + 3S\downarrow$.

Pastaba. — $\overset{++}{Cu}$ mes neįrašome, nes jis reakcijoj nepasikeitė.

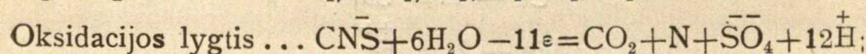
VI. Reakcijoj tarp J_2 ir $Na_2S_2O_3$ pasidaro NaJ ir $Na_2S_4O_6$.

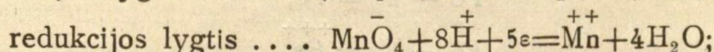

Oksidacijos lygtis .... $2S_2\overset{--}{O_3} - 2\varepsilon = S_4\overset{--}{O_6}$;

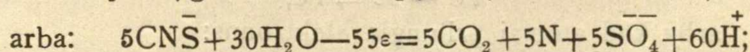

redukcijos lygtis .... $J_2 + 2\varepsilon = 2\overset{-}{J}$;

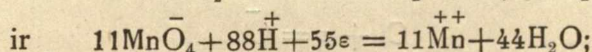

iš čia eina: $2S_2\overset{--}{O_3} + J_2 = S_4\overset{--}{O_6} + 2\overset{-}{J}$.

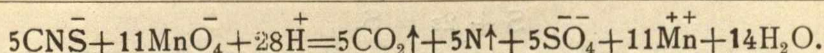
VII. Reakcijoj tarp $HCNS$ ir $HMnO_4$ sieros rūgšties tirpale pasidaro $MnSO_4$, CO_2, N_2, H_2SO_4, H_2O.


Oksidacijos lygtis ... $CN\overset{-}{S} + 6H_2O - 11\varepsilon = CO_2 + N + \overset{--}{SO_4} + 12\overset{+}{H}$;


redukcijos lygtis .... $Mn\overset{-}{O_4} + 8\overset{+}{H} + 5\varepsilon = \overset{++}{Mn} + 4H_2O$;


arba: $5CN\overset{-}{S} + 30H_2O - 55\varepsilon = 5CO_2 + 5N + 5\overset{--}{SO_4} + 60\overset{+}{H}$;


ir $11Mn\overset{-}{O_4} + 88\overset{+}{H} + 55\varepsilon = 11\overset{++}{Mn} + 44H_2O$;


$5CN\overset{-}{S} + 11Mn\overset{-}{O_4} + 28\overset{+}{H} = 5CO_2\uparrow + 5N\uparrow + 5\overset{--}{SO_4} + 11\overset{++}{Mn} + 14H_2O$.

Pastabos. — (i) Iš patiektų pavyzdžių pigu pastebėti, kad jonų-elektronų metodas taikomas visoms bendrai reakcijoms vandeniniuose tirpaluose, net ir tenai, kur valentingumo skaičiaus (žiūr. § 41) metodas mažai tetinka (pavyzdžiui, VI. ir VII. reakcijos).

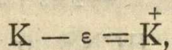
(ii) Jonų-elektronų metodas nereikalauja nustatyti dalyvaujančių reakcijoj elementų valentingumo skaičių; taigi, naudojantis šiuo metodu, nėra reikalo kelti klausimas apie elementų valentingumo skaičius tokiuose junginiuose, kaip antai: H_2O_2, $Na_2S_4O_6$, $HCNS$, ir kartais vartoti šiuo reikalu tam tikros darytinės fikcijos.

(iii) Kad tinkamai pasinaudotum jonų-elektronų metodu, reikia, prieš surašant oksidacijos ir redukcijos parcialias lygtis, būtinai išaiškinti, kurių produktų turi pasidaryti $\frac{\text{oksidacijos}}{\text{redukcijos}}$ reakcijai įvykus.

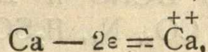
(iv) Į oksidacijos ir redukcijos parcialias lygtis reikia dėti tik tokios molekulos ir tokie jonai, kurie tikrai pasikeičia $\frac{\text{oksidacijos}}{\text{redukcijos}}$ reakcijos eigoj.

§ **43.** POTENCIALŲ SERIJA.— Su redukcijos ir oksidacijos reakcijomis tampriai yra surištos tokios reakcijos, kai palaidi elementai pereina elementarinių jonų būklėn, arba atvirkščiai, kai elementariniai jonai netenka savo elektros apkrovimo ir iš jų pasidaro palaidi elementai.

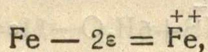
Bendrai imant, palaidų elementų atomai turi palankumą tam tikromis sąlygomis patapti jonais. Tai įvyksta taip, kad atomai paleidžia elektronus - ε:



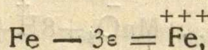
$$K - \varepsilon = \overset{+}{K},$$



$$Ca - 2\varepsilon = \overset{++}{Ca},$$

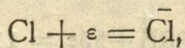


$$Fe - 2\varepsilon = \overset{++}{Fe},$$

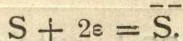


$$Fe - 3\varepsilon = \overset{+++}{Fe},$$

arba kad atomai prijungia elektronus:



$$Cl + \varepsilon = \overset{-}{Cl},$$



$$S + 2\varepsilon = \overset{--}{S}.$$

Sakytasis palankumas pasireiškia vienų elementų ypač ryškiai (K, F), o kitų visai silpnai (Au).

Kalbant apie metalus, tenka pažymėti, kad palaidų metalų tendencija patapti jonais mainosi, einant nuo vieno prie kito metalo, ir turi įvairios vertės destis kuris metalas. Vieni metalai šiuo atžvilgiu yra labai aktingi, kiti ne. Suprantamas dalykas, kad, pasitaikius progai aktingam metalui būti greta neaktingo metalo jonų, tuojau įvyksta reakcija tąja prasme, kad mažiau aktingo metalo jonai netenka savo teigiamosios elektros krovinių dalinai ar visai.

Žemiau dedamoji lentelė atvaizduoja metalų santykius atžvilgiu jų tendencijos pavirsti jonais.

Potencialų serija elektrodams: palaidas metalas/metalo jonų tirpalas, jei metalo jonų koncentracija būtų 1, t. y. 1 gramjonas viename litre.

Litis/$\overset{+}{Li}$	—3,02 voltų	Alavas/$\overset{++}{Sn}$	—0,10 voltų
Kalis/$\overset{+}{K}$	—2,92 „	Geležis/$\overset{+++}{Fe}$	—0,04 „
Baris/$\overset{++}{Ba}$	—2,8 „	Hidrogenas/$\overset{+}{H}$	±0,000 „
Natris/$\overset{+}{Na}$	—2,71 „	Stibis/$\overset{+++}{Sb}$	+0,25 „
Stroncis/$\overset{++}{Sr}$	—2,7 „	Bismutas/$\overset{+++}{Bi}$	+0,28 „
Kalcis/$\overset{++}{Ca}$	—2,5 „	Arsenikas/$\overset{+++}{As}$	+0,3 „
Magnis/$\overset{++}{Mg}$	—1,55 „	Varis/$\overset{++}{Cu}$	+0,34 „
Manganas/$\overset{++}{Mn}$	—1,04 „	Varis/$\overset{+}{Cu}$	+0,51 „
Cinkas/$\overset{++}{Zn}$	—0,76 „	Sidabras/$\overset{+}{Ag}$	+0,80 „
Chromas/$\overset{+++}{Cr}$	—0,51 „	Gyvsidabris/$\overset{++}{Hg_2}$	+0,80 „
Geležis/$\overset{++}{Fe}$	—0,43 „	Gyvsidabris/$\overset{++}{Hg}$	+0,86 „
Kadmis/$\overset{++}{Cd}$	—0,40 „	Auksas/$\overset{+}{Au}$	+1,50 „
Kobaltas/$\overset{++}{Co}$	—0,29 „		
Nikelis/$\overset{++}{Ni}$	—0,22 „		
Švinas/$\overset{++}{Pb}$	—0,12 „		

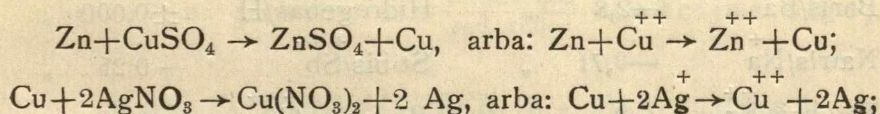
Pastaba.— Del lentelės davinių tenka štai kas pastebėti:

(i) einant tam tikru susitarimu priimta laikyti, kad atatinkamai paruošto elektrodo: hidrogenas/$\overset{+}{H}$ — potencialas yra 0,000; taigi šis elektrodas yra, taip sakant, normalus, pamatinis;

(ii) visų kitų elektrodų potencialai reikia suprasti taip, kad sakytieji elektrodai, būdami kombinacijoj su elektrodu: hidrogenas/$\overset{+}{H}$ — sudaro galvanišką elementą: Me/$\overset{+}{Me}$ — $\overset{+}{H}/H_2$; šio galvaniško elemento elektromotorinė jėga ir apibūdina elektrodo: Me/$\overset{+}{Me}$ — potencialą.

(iii) elektrodo: Me/$\overset{+}{Me}$ — potencialas imamas su minuso ženklu, kai galvaniškame elemente: Me/$\overset{+}{Me}$ — $\overset{+}{H}/H_2$, metalas - Me yra katodu; jeigu gi šioj kombinacijoj metalas - Me yra anodu, tai elektrodo: Me/$\overset{+}{Me}$ — potencialas imamas su pliuso ženklu.

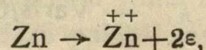
Kiekvienas toj lentelėj aukščiau stovįs metalas turi didesnę tendenciją pavirsti jonu, kaip žemiau stovįs metalas; antra vertus, kiekvienas metalas turi kalbamos tendencijos mažiau, kaip stovįs aukščiau už jį metalas*). Pasireiškiant tos tendencijos įvairumui gali įvykti ištisa eilė reakcijų. Pavyzdžiai:



$$Zn + CuSO_4 \rightarrow ZnSO_4 + Cu, \text{ arba: } Zn + Cu^{++} \rightarrow Zn^{++} + Cu;$$

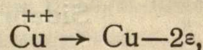
$$Cu + 2AgNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + 2\ Ag, \text{ arba: } Cu + 2Ag^{+} \rightarrow Cu^{++} + 2Ag;$$

Toksai, sakysime, parcialus procesas, kuriame atsipalaiduoja elektronai:



$$Zn \rightarrow Zn^{++} + 2\varepsilon,$$

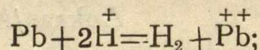
gali sklandžiai eiti todel, kad podraug su juo einąs procesas:



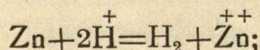
$$Cu^{++} \rightarrow Cu - 2\varepsilon,$$

sunaudoja palaidus elektronus.

Toliau, iš lentelės eina, kad tokios, sakysim, reakcijos:



$$Pb + 2H^{+} = H_2 + Pb^{++};$$



$$Zn + 2H^{+} = H_2 + Zn^{++};$$

gali lengvai įvykti; kitaip sakant, bet kuri rūgštis, kuri patiekia pakankamai hidrogeno jonų - H^{+}, gali tirpinti metalus, stovinčius potencialų serijoj aukščiau už hidrogeną.

Antra vertus, tokios rūgštys, kurios tik patiekia hidrogeno jonų - H^{+} (HCl,HF), negali sklandžiai veikti metalų, stovinčių žemiau už hidrogeną. Šiuos metalus gali veikti rūgštys,

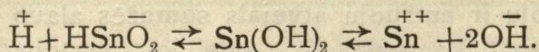
---

*) Metalo užimamoji reliativi vieta elektrochemiškoj potencialų serijoj toli gražu neapibūdina dar visais atvejais metalo (tikriau pasakius — metalo sudaryto elektrodo) potencialo. Potencialas pareina ne tik nuo paties metalo, bet ir nuo sistemos, nuo tarpo. Taigi vieno ir to paties metalo potencialas gali būti įvairus destis kuriame tarpe arba sistemoj jam tenka dalyvauti.

Ypač svarbu pažymėti, kad statiškieji potencialai dviejų metalų tam tikrame tarpe vis dar neapibūdina santykių, kuriais eis tų dviejų metalų ištirpimas dinamiškame procese. Čia daug nulemia: viršpotencialo reiškiniai, depoliarizatorių ir kitų substancijų įtaka, metalų struktūra.

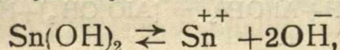
kurios tam tikromis sąlygomis lengvai susiskaido, atpalaiduodamos oksigeną, chlorą ir t.t. (HNO_3, konc. H_2SO_4 ir kitos rūgštys).

§ **44.** AMFOTERINĖS SUBSTANCIJOS.— Kai kurių metalų hidroksidai pasižymi tuo, kad jie skaidosi į jonus kartais taip, kaip rūgštys, kitaip sakant jie atskelia hidrogeno jonų - $\overset{+}{H}$; o kartais jie skaidosi, kaip šarmai, kitaip sakant, atskelia hidroksilo jonų - $\overset{-}{OH}$. Jie vadinasi amfoteriniai hidroksidai. Amfoterinės hidroksidai gali ištirpti ir šarmuose ir rugštyse. Kai turima, pavyzdžiui, alavo hidroksido, dalykas galima atvaizduoti tokia schema:



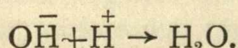
$$\overset{+}{H}+HSn\overset{-}{O_2} \rightleftarrows Sn(OH)_2 \rightleftarrows \overset{++}{Sn}+2\overset{-}{OH}.$$

Suleisdami alavo hidroksidą - $Sn(OH)_2$ (nuosėdas) su rūgštimi, mes įvedame daug hidrogeno jonų - $\overset{+}{H}$. Pigu suprasti, kad hidrogeno jonų poveikiu reakcija:



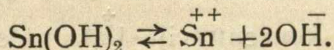
$$Sn(OH)_2 \rightleftarrows \overset{++}{Sn}+2\overset{-}{OH},$$

labai gerai vyks viršutinio iešmelio kryptimi, kadangi hidroksilo jonai - $\overset{-}{OH}$ asociuosis su įvestais hidrogeno jonais - $\overset{+}{H}$ pagal schemą:



$$\overset{-}{OH}+\overset{+}{H} \rightarrow H_2O.$$

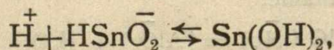
Pranykstant tokiu būdu hidroksilo - $\overset{-}{OH}$ jonams įvestų hidrogeno jonų - $\overset{+}{H}$ 'poveikiu, bus sutrukdyta pusiausvira:



$$Sn(OH)_2 \rightleftarrows \overset{++}{Sn}+2\overset{-}{OH}.$$

Pusiausvirai atstatyti alavo hidroksidas - $Sn(HO)_2$ turės daugiau susiskaidyti į $\overset{++}{Sn}$ ir $\overset{-}{OH}$ jonus.

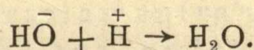
Antra vertus, suleisdami alavo hidroksido - $Sn(OH)_2$ nuosėdas su šarmais, mes gauname, kad hidroksilo jonų - $\overset{-}{OH}$ poveikiu reakcija:



$$\overset{+}{H}+HSn\overset{-}{O_2} \leftrightarrows Sn(OH)_2,$$

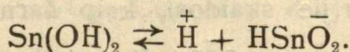
labai gerai vyks viršutinio iešmelio kryptimi, kadangi hidro-

geno jonai - $\overset{+}{H}$ asociuosis su įvestais hidroksilo jonais - $\overline{OH}$ pagal schemą:



$$\overline{HO} + \overset{+}{H} \rightarrow H_2O.$$

Pranykstant hidrogeno jonams - $\overset{+}{H}$ įvestų hidroksilo jonų - $\overline{OH}$ poveikiu, bus sutrukdyta pusiausvira:

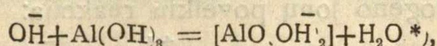


$$Sn(OH)_2 \rightleftarrows \overset{+}{H} + H\overline{SnO_2}.$$

Pusiausvirai atstatyti alavo hidroksidas - $Sn(OH)_2$ turės daugiau susiskaidyti į $\overline{SnO_2H}$ ir $\overset{+}{H}$ jonus.

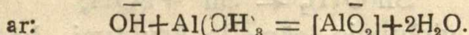
Pirmuoju ir antruoju atvejais sumažės alavo hidroksido - $Sn(OH)_2$ tirpalo koncentracija, todel jo nuosėdos turės tirpti.

Pastaba.—(i) Kai kuomet amfoterinių hidroksidų tirpimas šarmuose galima aiškinti bent kiek kitokiu būdu Taip, pavyzdžiui, aliuminio hidroksido tirpimo šarmuose procesas galima išreikšti tokia schema:



$$\overline{OH} + Al(OH)_3 = [AlO(\overline{OH})_2] + H_2O\ ^{*)},$$

ar:



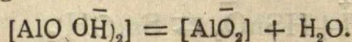
$$\overline{OH} + Al(OH)_3 = [Al\overline{O_2}] + 2H_2O.$$

(ii) Metalų hidroksidų tirpimas šarmų poveikiu įvyksta dalinai ir todel, kad čia susidaro koloidalūs tirpalai.

INDIKATORIAI.

§ 45. Kai kurie organiniai dažai, kaip antai: lakmus, metiloranžas, fenolftaleinas, keičia savo spalvą destis koki yra hidrogeno jonų koncentracija - $[\overset{+}{H}]$, todel jie ir gali būti sunaudoti, kai reikia pažinti, rūgštus, ar šarmingas yra tiriamasis tirpalas, kitaip sakant, kurių jonų ($\overset{+}{H}$, ar $\overline{OH}$) yra perteklius (neutraliam tarpe $[\overset{+}{H}] = [\overline{OH}] = 10^{-7}$).

*) Galima manyti, kad iš pradžių pasidaro jonų - $[Al(\overline{OH})_4]$, kurie tačiau atskelia vandenį: $[Al(\overline{OH})_4] = [AlO(\overline{OH})_2] + H_2O$; kai dehidratacija vyks dar toliau, gauname:



$$[AlO(\overline{OH})_2] = [Al\overline{O_2}] + H_2O.$$

Indikatorių spalvos pakeitimus ryšium su hidrogeno jonų koncentracija - $[\overset{+}{H}]$ rodo čia dedamoji lentelė.

Indikatorius.	Spalva ryškiai rūgščiame tirpale	Spalva ryškiai šarmingame tirpale.	Koncentracijų- $[\overset{+}{H}]$ intervalas, kurio ribose įvyksta spalvos keitimas.
Fenolftaleinas	bespalvis	raudonas	10^{-8} —10^{-10}
Lakmus	raudonas	mėlynas	10^{-5} —10^{-8}
Metiloranžas	raudonai oranžinis	geltonai oranžinis	$10^{-3,1}$—$10^{-4,4}$

Iš lentelės eina, kad lakmus pakeičia savo spalvą, tirpalui pereinant per neutralizacijos intervalą; fenolftaleinas pakeičia savo spalvą, tirpalui pereinant per silpno šarmingumo intervalą; pagaliau, metiloranžas pakeičia savo spalvą, tirpalui pereinant per silpno rūgštumo intervalą. Tokiu būdu fenolftaleinas pakeis savo spalvą, sakysime tuomet, kai prie amoniako dėsime amonio chlorido (žiūr. § 18) ir bendrai, kai eisime nuo šarmingo iki labai silpnai šarmingo tirpalo; antra vertus, metiloranžas pakeis savo spalvą, sakysime tuomet, kai prie acto rūgšties dėsime natrio acetato (žiūr. § 17) ir bendrai, kai eisime nuo rūgštaus iki labai silpnai rūgštaus tirpalo. Savaime aišku, kad indikatoriai fenolftaleinas ir metiloranžas pakeičia spalvą ir tuomet, kai pereinama nuo ryškiai rūgštaus iki ryškiai šarmingo tirpalo.

II. DALIS.

PRELIMINARINIS (PARUOŠIAMASIS) SUBSTANCIJOS IŠTYRIMAS.

§ 46. Prieš pradedant sistemingą analizį, reikalinga atlikti preliminariniai (paruošiamieji) mėginimai. D a u g i a u s i a i t a i y r a v a d i n a m o s „s a u s o s r e a k c i j o s“. Pasinaudojant jomis, galima pažinti didžiulis kationų skaičius ir tam tikra anionų dalis; šiuo keliu einant, taip pat pavyksta konstatuoti ir organinių junginių ir kai kurių palaidų elementų buvimas.

Taigi, preliminarinis ištyrimas gali duoti svarbių nurodymų tiriamajai substancijai charakterizuoti. Remiantis šiais nurodymais, galima parinkti tinkamiausi analizio eiga, o taip pat imtis priemonių kensmingiems, analizio eigą trukdantiems komponentams pašalinti. Paimsime kad ir tokį pavyzdį: kai tiriamojoj substancijoj esti organinių junginių, tokių kaip cukrus, vynuogių rūgštis ir p., negalima įvykdinti kai kurių metalų hidroksidų, karbonatų nugramzdinimo reakcijų; vadinasi, kai tiriamojoj substancijoj yra likę organinių junginių, tai sistemingo analizio operacijos gali neduoti tikrų rezultatų.

Be to, preliminarinis substancijos ištyrimas ypačiai stipriai ugdo praktikanto pastabumą ir „chemiškąji jausmą“.

Visais sumetimais einant, nepatartina preliminarinio analizio nedaryti, juoba kad jis lengvai ir veikiai atliekamas.

REAKCIJOS KAITINAMAME VAMZDELY.

§ 47. Mėginimams reikia čia turėti:

a) Kaitinamas vamzdelis — sunkiai lydinamo stiklo mėgintuvėlis 6—8 cm. ilgio, 0,5—0,6 cm. diametro;

b) filtruojamasis popieris;

c) mėlynas ir raudonas lakmaus popieris.

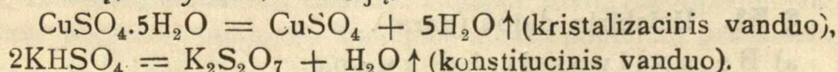
§ **48.** Reakcijų atlikimas.—Įdeda mažą sausos tiriamos substancijos kiekį į kaitinamąjį vamzdelį (substancija turi užpildyti ne daugiau, kaip $^{1}/_{5}$ dalį megintuvėlio), sustumia substanciją vamzdelio dugnan ir paskui strpiai valo vamzdelį filtruojamuoju popieriu, kad ant vamzdelio išvidinių sienelių nepasiliktų jokių trupinėlių bei substancijos pėdsakų. Taip užtaisytą vamzdelį įneša į mažą liepsną ir atsargiai kaitina, laikydami vamzdelį beveik horizontaliai. Jei atsirastų vandens kondensatas, tiria jį lakmaus popierėliu. Kai vandens kondensato daugiau jau nebepasidaro, nusausina filtruojamuoju popieriu kaitinamojo vamzdelio sieneles ir ima smarkiau kaitinti.

Reakcijų išdavos.

§ **49.** Šaltoj vamzdelio daly atsiranda vandens kondensatas.

a) Maža vandens: greičiausiai tai bus higroskopinis vanduo.

b) Daug vandens: gali būti kristalizacinis ar konstitucinis vanduo, taigi jis galėjo atsirasti, iš tokių, sakysime, reakcijų:



$CuSO_4.5H_2O = CuSO_4 + 5H_2O\uparrow$ (kristalizacinis vanduo),

$2KHSO_4 = K_2S_2O_7 + H_2O\uparrow$ (konstitucinis vanduo).

Kondensatą tiria lakmaus popierėliu.

Lakmaus popierėlis pamėlynuoja: NH_3 (galėjo būti tam tikrų amonio druskų).

Lakmaus popierėlis parausta: HCl, HNO_3, $C_2H_4O_2$ ir kitos rūgštys.

§ **50.** Šaltoj vamzdelio daly atsiranda sublimatas.

a) Baltas sublimatas: $HgCl_2$ (lengvai lydomas), Hg_2Cl_2 (nelydomas), As_2O_3 (galima pastebėti blizgančių kristalų); toliau gali čia būti Sb_2O_3 *), $[NH_4]Cl$, NH_2HgCl, Hg_2Br_2, SeO_2 ir t.t.

Pastaba.— Gyvsidabrio-Hg, arseniko-As, seleno-Se, amonio-$[NH_4]$ junginiams atskirti vartoja tokį metodą:

Gerai sumaišo 10 mgr. substancijos su 40—50 mgr. sausos anhidridinės (be kristalizacinio vandens) sodos-Na_2CO_3 ir mažu anglies kiekiu (dar geriau pavartoti čia sausas kalio cianidas), mišinį deda į kaitinimąjį

---

*) Sublimuojasi tik labai aukštoj temperatūroj.

vamzdelį, kaitina iš pradžių lengvai, vandeniui pašalinti, o paskui, nusausinę vamzdelio sieneles, kaitina smarkiai.

(i) Sublimatas pilkas ar juodas, susitelkia lašeliais, trinant degtuku ar filtruojamuoju poperiu: Hg.

(ii) Sublimatas tamsus, sudaro veidrodį (žiūrint iš oro), lengvai ištirpsta natrio hipochlorite (skirtumas tarp As ir Sb): As *).

(iii) Sublimatas juodas, iš kraštų rausvas: Se.

(iv) Amonio druskos šiomis sąlygomis visai nepadaro sublimato, nes nuo natrio karbonato jos skaidosi, atsipalaiduojant amoniako dujoms.

b) P i l k a s a r j u o d a s s u b l i m a t a s, kuris susitelkia lašeliais, trinant jį: Hg.

c) G e l t o n a s s u b l i m a t a s, kuris virsta, trinant jį stikline lazdele, raudonu: HgJ_2.

d) G e l t o n a s s u b l i m a t a s drauge su geltonais ar geltonai rusvais lašeliais: S (iš polisulfidų, tiosulfatų ar palaidos sieros).

e) T a m s u s, b l i z g ą s s u b l i m a t a s: As (iš metalų arsenidų, sakysime $NiAs_2$, ar palaido arseniko).

f) G e l t o n a s s u b l i m a t a s: As_2S_3.

g) T a m s u s s u b l i m a t a s: HgS, J_2 (kartu su jodo sublimatu eina jo violetiniai garai).

h) J u o d a s, i š k r a š t ų r a u s v a s: Se (charakteringas kvapas.

§ 51. Išsiskiria dujos (garai).

a) B e s p a l v o s i r b e k v a p o.

(i) O k s i g e n a s iš chloratų, nitratų, peroksidų, tauriųjų metalų oksidų (HgO, Ag_2O)

Oksigeno buvimui įrodyti galima pasinaudoti smilkstančia skalele, tačiau, esant oksigeno tik nedideliam kiekiui, tai nevisuomet pavyksta. Kilus abejonėms, tenka imtis tam tikrų priemonių. Taip, antai, galima pridėti keletas lašų konc. druskos rūgšties ir pašildyti: iš oksigeningų junginių čia atsipalaiduoja chloras - Cl_2, kuris galima pažinti iš kvapo ir iš to, kad suvilgytas vandeniu lakmaus popierėlis pasidaro galų gale baltas.

(ii) A n g l i e s 2 - o k s i d a s - CO_2 iš hidrokarbonatų, kai kurių karbonatų, oksalatų.

Anglies 2-oksidas galima pažinti iš to, kad su kalcio hidroksido tirpalu daro baltų nuosėdų. Reakcijai atlikti įkiša stiklinio vamzdelio (2—3 mm. diametro) arba stiklinės lazdelės galą į kalcio hidroksido tir-

*) Arseniko ir gyvsidabrio sublimatai skiriasi nuo vienas kito dar tuo, kad arseniko veidrodis atsiranda toliau nuo kaitinamos vietos, negu gyvsidabrio sublimatas.

palą ir įneša jį į kaitinamąjį vamzdelį, nepaliesdami vamzdelio sienelių. Nuo anglies 2-oksido kalcio hidroksido tirpalo skystimas pasidaro drumstas.

(iii) Anglies oksidas - CO iš oksalatų ir kitų organinių junginių. Dega melsva liepsna.

b) Spalvoti garai.

(i) Rausvi iki rusvų: NO_2 iš nitratų, nitritų.

(ii) Raudonai-rusvi: Br_2 iš bromidų, kai yra dar oksiduojančių junginių. Nudažo krakmolo popierėlį geltonai.

(iii) Violetiniai: J_2 iš jodidų, ypač kai yra dar oksigeningų junginių. Turi gana ryškų kvapų ir kondensuojasi pilkai juodais kristalais.

c) Bespalvės, bet ryškaus kvapo dujos.

(i) Amoniakas - NH_3 iš amonio druskų: $[NH_4]_2CO_3$, $[NH_4]_2SO_4$, $[NH_4]MgPO_4$, $Na[NH_4]HPO_4$ ir kitų tiek paprastųjų, tiek kompleksinių amonio *) druskų. Amoniako pasidaro ir iš cianidų rodanidų, jei dar bus šarmų ar sodos.

Amoniakas pažįstamas iš to, kad raudonas lakmaus popierėlis pamėlynuoja.

(ii) Sieros 2-oksidas - SO_2 iš hidrosulfitų, tiosulfatų, iš sulfatų ir sulfidų mišinio. Nudažo suvilgytą mėlyną lakmaus popierėlį raudonai. Taip pat nudažo popierėlį, praskiestu $FeCl_3$ ir $K_3[Fe(CN)_6]$ tirpalu suvilgytą, žalsvai mėlynai.

Pastaba.— Smarkiai kaitinant sunkiųjų metalų sulfatus, o ypač hidrosulfatus ir pirosulfatus, atsipalaiduoja SO_3, kuris labai greitai paveikia mėlyną lakmaus popierėlį (nudažo raudonai).

(iii) Hidrosulfidas - H_2S iš kai kurių sulfidų. Pažįstamas iš biauraus kvapo ir iš to, kad suvilgytas praskiestu švino acetato tirpalu popierėlis juoduoja.

(iv) Cianas - $(CN)_2$ (smarkūs nuodai!) iš paprastųjų ir kompleksinių cianidų. Dega rusva liepsna.

(v) Prisvilimo garai iš organinių substancijų (tartratų ir kitų). Kartu su garais atsiranda mėgintuvėlio dugne juodų **) liekanų.

---

*) NH_4Cl atpalaiduoja amoniaką paprastai tik tuomet, jei dar bus šarmų ar sodos.

**) Vario, nikelio, kobalto ir kai kurių kitų metalų druskos, kaitinamos, duodasi paverčiamos oksidais, kurie lygiai, kaip ir organinių junginių liekanos, yra juodos spalvos; tik tuomet neatsiranda prisvilimo garų kvapo.

§ 52. Substancija pakeičia spalvą.

a) Laikinai

Karšta.	Ataušinta.	Substancija.
Geltona	Balta	ZnO
Geltonai rusva	Baltai gelsva	SnO_2
Rusvai raudona	Gelsva	Bi_2O_3
Juoda	Raudona	HgO
Šviesiai raudona	Juoda	HgS
Tamsiai pilka	Raudona	Fe_2O_3
Rusva	Rusvai geltona	CdO

b) Visam laikui (kristalizaciniam vandeniui atsipalaiduojant).

Hidratuotos druskos - MeX_2.aq., MeX_3.aq. pirminė spalva.	Dehidratuotos druskos- MeX_2, MeX_3 spalva.	Substancija.
Žalsvai mėlyna	Rusva	Vario chloridas
Mėlyna	Balta	Vario sulfatas
Violetinė	Žalia	Chromo (III) druskos
Žalia arba melsvai žalia	Balta	Geležies (II) druskos
Raudonai geltona	Juoda	Geležies (III) chloridas
Šviesiai violetinė	Gelsva	Geležies alūnas
Žalia	Geltona	Nikelio (II) druskos
Melsvai raudona	Mėlyna	Kobalto (II) chloridas
Raudona	Šviesiai violetinė	Kobalto (II) sulfatas
Raudona	Nuo melsvai raudonos iki violetinės (skystimas)	Kobalto (II) nitratas

Pastaba.— Kristalizacinio vandens išsiskyrimas dažnai eina, kad ir mažoj kaitroj, podraug su pačios druskos skilimu. Tuomet lieka oksidas ar oksidruskės, o rūgštis, ar jos susiskaidymo produktai kartu su vandeniu išeina garais.

c) Spalvos pasikeitimas didelės kaitros poveikiu (substancijos gilaus susiskaidymo išdava).

(i) Substancija pajuosta ir kartu su šiuo paleidžia prisvilimo garus: organiniai junginiai *).

(ii) Sustancija pajuosta, bet prisvilimo garų nepasidaro: vario, nikelio, kobalto ir kitų metalų druskos

(iii) Substancija įgauna tamsiai rusvą spalvą: mangano druskos (pavirsta oksidu - Mn_3O_4).

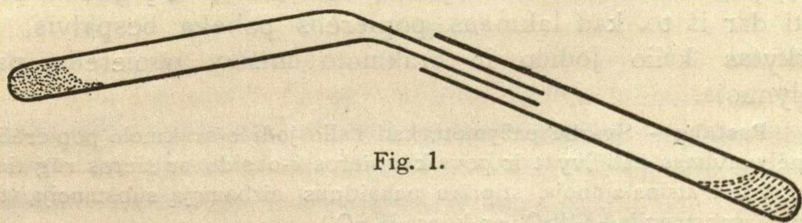
§ 53. REAKCIJOS SU KALIO HIDROSULFATU - $KHSO_4$ (ARBA SU KONC. SIEROS RŪGŠTIMI).

Į mažą sausą megintuvėlį **) įdeda kieto kalio hidrosulfato ir paskui beria truputį tiriamosios substancijos (vietoj kalio hidrosulfato galima pavartoti 1—2 ccm. konc. sieros rūgšties, tik tąsyk reikia pilti konc. sieros rūgšties jau po to, kaip bus įdėta tiriamosios substancijos). Taip užtaisytą mėgintuvėlį dabar šildo ir tiria atsipalaiduojančias dujas ***).

a) Atsipalaiduojančios dujos bespalvės.

(i) Anglies 2-oksidas - CO_2 iš karbonatų, oksalatų.

Anglies 2-oksidas galima pažinti pagal § 51, a), (ii) nurodymus. Reakcija bus dar jautresnė, jei mes įvykdinsime ją šiuo būdu. Mėgintuvėlio, kur yra tiriamoji substancija+kalio hidrosulfatas, viršutinę dalį ištempiame ir įkišame į antrą mažą mėgintuvėlį, į kurį įpilta truputį kalkių vandens - $Ca(OH)_2$, kaip tai parodyta Fig. 1.



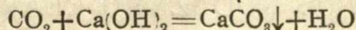


Fig. 1.

Kai mėgintuvėlis su mišiniu (tiriamoji substancija + kalio hidrosulfatas) bus pašildytas, ima tuojau eiti anglies 2-oksido dujos, kurios dedasi reakcijon su kalcio hidroksidu ir padaro baltų drumzlių:

$$CO_2 + Ca(OH)_2 = CaCO_3\downarrow + H_2O$$

*) Rūgštymų rūgštis neduoda juodų liekanų.

**) Megintuvėlis gali čia būti paprasto, lengvai lydomo stiklo.

***) Šildant kalio hidrosulfatą, atsiranda sieros 3-oksido, kuris veikia, kaip koncentruota sieros rūgštis. Jei mišinys su kalio hidrosulfatu būtų smarkiai kaitinamas, išsiskiria SO_3 (pagal schemą: $2KHSO_4 = K_2SO_4 + SO_3\uparrow + H_2O$) didesniais kiekiais ir ima eiti iš mėgintuvėlio.

Pastaba.— Sieros 2 - oksidas iš sulfitų, tiosulfatų sakytomis sąlygomis taip pat gali padaryti drumzlių $Ca(OH)_2$ tirpale.

(ii) Anglies oksidas - CO iš oksalatų, kompleksinių cianidų. Dega melsva liepsna.

(iii) Hidrochloridas - HCl iš chloridų, hidrofluoridas - HF iš fluoridų. Smarkaus kvapo, ore rūksta; smarkiai veikia mėlyną lakmaus popierėlį.

(iv) Hidrocianidas - HCN (iš cianidų). Turi specifinį karčių migdolų kvapą (atsargiai — baisūs nuodai!).

(v) Sieros 2-oksidas iš sulfitų, tiosulfatų*) (žiūr. § 52, c), (ii)).

(vi) Hidrosulfidas H_2S iš sulfidų (žiur. § 52, c), (iii)).

(vii) Acto rūgštis iš acetatų. Prideda lašais alkoholio ir virina—pasidaro malonus etilo acetato - $CH_3CO_2C_2H_5$ kvapas.

b) Atsipalaiduojančios dujos (garai) spalvotos.

(i) Rausvi iki rusvų: NO_2 iš nitratų, nitritų

(ii) Raudonai rusvi: Br_2 iš bromidų.

(iii) Violetiniai: J_2 iš jodidų.

(iv) Sprogstantieji geltoni: ClO_2 iš chloratų.

Pastaba. — Nelaimei (ekspliozijai) išvengti reikalinga iš pradžių imti labai maža tiriamosios substancijos.

(v) Gelsvai žalios: Cl_2 iš hipochloritų, taip pat iš chloridų, jeigu būtų dar oksiduojančių substancijų. Cl_2 galima pažinti dar iš to, kad lakmaus popierėlis palieka bespalvis, o mirkytas kalio jodido ir krakmolo mišiny popierėlis pamėlynuoja.

Pastaba.— Svarbu pažymėti, kad kalio jodido-krakmolo popierėlio pamėlynavimas gali įvykt ir poveikiu sieros 3-oksido ar sieros rūgšties garų, kurie atsipalaiduoja, stipriau pakaitinus dirbamąją substanciją (tiriamoji substancija+$KHSO_4$ ar konc. H_2SO_4).

LIEPSNOS NUDAŽYMO REAKCIJOS.

§ 54. Bunsen'o degyklos liepsna.— Bunsen'o degyklos liepsna gali būti, bendrai imant, suskirstyta į tris dalis:

*) SO_2 gali pasidaryti iš sulfatų (kalio hidrosulfato, konc. sieros rūgšties), jei kartu su šiuo bus palaidų metalų, anglies ir kitų redukuojamųjų substancijų.

(i) **melsvai žalias vidujinis konus**, kuriame yra nesudegusių gazolino garų (event. šviečiamųjų dujų) ir oro mišinys;

(ii) **bespalvės liepsnos apsiaustas**, kuriame ir vyksta degimo procesas; apatinėje savo daly — bazėje jis turi gana žemą temperaturą: didelis šilimos kiekis čia nueina į degyklos metalinį vamzdelį;

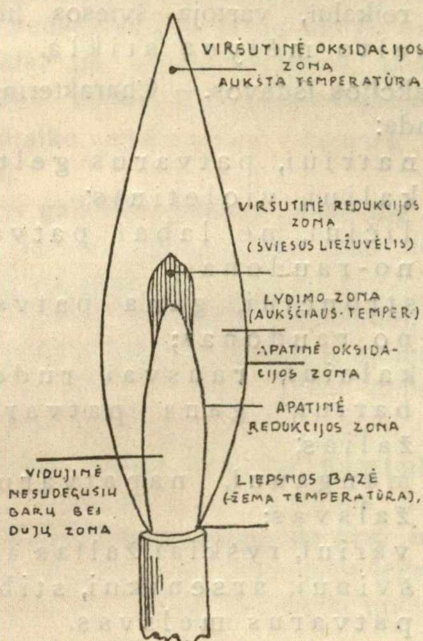


Fig. 2.

(iii) **šviesus liežuvėlis** melsvai žaliojo konaus viršūnėje, šioj vietoj degimas yra toli gražu nepilnas, tarp ko kita čia lieka dar nesudegusių anglies dalelių; šis šviesus liežuvėlis nyksta, jei į dujas bus primaišyta daug oro *).

§ 55. Reakcijos atlikimas. — Tiriamąją sustanciją paliečia magnezijos lazdele **), suvilgyta konc. druskos rugtimi ***),

*) Šiam šviesiam liežuvėliui gauti reikia taip sureguliuoti Bunseno degyklos apatinė dalis, kad neitų perdaug oro, tačiau to oro turi užtekti, kad liepsnos apsiaustas nebūtų šviesus.

**) Magnezijos lazdelė privalo būti tinkamai paruošta, vadinasi, ji pati neturi duoti jokio liepsnos nudažymo; šiuo tikslu gerai kaitina vartotą jos dalį, arba tiesiog nulaužo (pincetu) užterštą lazdelės galą. Vieton magnezijos lazdelės galima vartoti grafito lazdelė ar platinos viela.

***) Metalų chloridai yra daugiausia lakūs.

ir įneša į Bunsen'o liepsną, iš pradžių į apatinę dalį (netoli bazės), pagaliau perkelia į karsčiausiąją liepsnos dalį.

Liepsną observuoja visą laiką, kol dar ji esti spalvota; paskui pakartoja mėginimą, įnešdami į liepsną naują tiriamosios substancijos porciją. Abejonėms kylant, liepsnos nudažymo reakciją daro dar su žinoma substancija.

Atsiradus reikalui, vartoja šviesos filtrus: indigo prizmą, kobalto mėlyną stiklą.

§ **56. Reakcijos išdavos.** — Charakteringas liepsnos nudažymas atsiranda:

(i) esant natriui, patvarus geltonas;
(ii) „ kaliui, violetinis;
(iii) „ ličiui, ne labai patvarus karmino-raudonas;
(iv) „ stronciui, gana patvarus karmino-raudonas;
(v) „ kalciui, rausvai rudos spalvos;
(vi) „ bariui, gana patvarus gelsvai žalias;
(vii) „ manganui, napatvarus geltonai žalsvas;
(viii) „ variui, ryškiai žalias arba melsvas;
(ix) „ švinui, arsenikui, stibiui, ne labai patvarus melsvas.

§ **57. Pastabos.** — (i) Liepsnos nudažymo patvarumas pareina nuo druskos kiekio, liepsnos temperatūros, druskos lakumo ir, savaime suprantama, nuo metalo prigimties. Kai kurios nelakios druskos, kaip antai, $BaSO_4$, gali visai neduoti liepsnos nudažymo; tokios substancijos reikia iš pradžių redukuoti, sakysime, laikant jas redukuojančioj Bunsen'o degyklos liepsnos daly, po to reikia jos suvilgyti konc. druskos rūgštimi; įvedant dabar taip paruoštą substanciją į liepsną, galima gauti tinkamas nudažymas.

(ii) Violetinis liepsnos nudažymas. — Šis charakteringas kaliui liepsnos nudažymas atrodo, žiūrint jį pro kobalto stiklą ar indigo sluoksnį, violetiniai raudonas; geltona natrio spalva neužstoja čia kalio spalvos, kadangi ji nepereina per sakytus šviesos filtrus.

(iii) Geltonas liepsnos nudažymas. — Tai yra labai charakteringa natriui; tačiau kalbėti apie bent kiek žy-

mesnius natrio kiekius galima čia tik tuomet, kai geltonas liepsnos nudažymas išsilaiko ne mažiau, kaip 5 sekundes ir yra ryškus.

(iv) Karmino-raudonas liepsnos nudažymas. — Ryškus ličio karmino-raudonas nudažymas yra, bendrai kalbant, nepatvarus, ypač greit lekia ličio chloridas. Žiūrint į ličio liepsnos nudažymą pro ploną indigo sluoksnį ar pro gerą kobalto stiklą, jis atrodo raudonas; pro storą indigo sluogsnį ličio liepsnos nudažymas visai nematomas.

(v) Kai pasitaiko stroncis draug su ličiu, reikia turėti galvoj:

a) kad stroncis gali būti pažintas iš to, jog liepsnos raudonas nudažymas išsilaiko ilgesnį laiką; ličio liepsnos nudažymas pranyksta gana greit;

b) kad ličio spalva bus ryški ir tuomet, kai į tiriamą substanciją bus įmaišyta bario chlorido; o stroncio spalva tokiomis sąlygomis išnyksta ir tokiu būdu nebeužstoja ličio liepsnos nudažymo.

(vi) Rausvai rudas (molio plytų) liepsnos nudažymas.— Tai yra neryškus nudažymas (kalcio), ypač kai dar yra stroncio; jis yra, bendrai imant, nepastovus ir pasireiškia trumpam laikui žybtelėjimais, kurie pasikartoja, jeigu magnezijos lazdelę dar kartą suvilgysime konc. druskos rūgštimi.

(vii) Žalias liepsnos nudažymas.— a) Kai nudažymas yra gelsvai žalias ir gana patvarus, tai galima manyti esant barį; b) kai nudažymas yra ryškiai žalias, galima manyti esant vario nitratą.

(viii) Mėlynas liepsnos nudažymas.— a) Kai nudažymas yra pilkai mėlynas, galima manyti esant vario chloridą; b) kai nudažymas yra ryškiai mėlynas, galima manyti esant seleną.

§ 58. Liepsnos spektrai.— Paprastas liepsnos nudažymas, kai yra metalų mišinys, kartais negali duoti tikrų nurodymų; ypač sunku šiuo būdu pažinti kalcis. Tokiais atvejais naudinga pasinaudoti spektroskopu.

Kai tiria liepsną spektroskopu, įveda substanciją ant plonutės platinos vielos į bespalvę liepsną ir, observuodami spek-

trus, orientuojasi pagal beveik visuomet pasitaikiančią Na-liniją (589,3 μμ) *):

(i) Ca turi Na-linijos kairiajame šone raudoną (622 μμ) liniją ir tokiame pat atakume iš dešiniojo šono žalią (555 μμ) liniją;

(ii) Sr turi daug raudonų linijų ir vieną stiprią oranžinę liniją arti Na-linijos (602 μμ); Na-linijos dešiniame šone — vieną mėlyną liniją (461 μμ);

(iii) Li turi Na-linijos kairiajame šone vieną raudoną liniją (670,8 μμ);

(iv) Ba turi keletą žalių linijų (554 — 510 μμ) Na-linijos dešiniajame šone;

(v) K turi Na-linijos kairiajame šone vieną raudoną liniją (768,2 μμ), ji randasi toliau nuo Na-linijos, kaip atatinkama Li-linija; kartais, kai temperatūra labai aukšta, K turi dar violetinę liniją (404,5 μμ).

Pastaba.— Šarmingųjų metalų (Li, Na, K) druskos Bunsen'o liepsnos kaitroj disociuojasi į savo elementus, event. jonus, taigi, nagrinėjami čia spektrai yra palaidų metalų, event. jonų, spektrai. Žemės šarmingųjų metalų (Ba, Sr, Ca) druskos disociuojasi dažniausia tokiu būdu, kad čia atsiranda metalų oksidų.

PERLŲ (STIKLELIŲ) REAKCIJOS.

§ 59. Perlų (stiklelių) paruošimas.— Įkaitintą magnezijos lazdele ar platinos viela (neužriesta) paliečia kietą natrio amonio hidrofosfatą - $Na[NH_4]HPO_4.4H_2O$ (fosforo druską) ir lydina prilipusią druską Bunsen'o degyklos liepsnoj. Pasidaro bespalvis permatomas stiklelis — perlas. Stiklelis, bendrai imant, turi būti labai mažas: kai bus paimta truputį daugiau fosforo druskos, išdavos bus netinkamos. Taip paruoštu karštu stikleliu paliečia tiriamąją substanciją ir po to gana ilgai kaitina oksidacijos liepsnoj, kol pasidaro vienodai permatomas stiklelis. Taip pagamintas stiklelis vadinamas oksidacijos stiklelis.

---

*) Jau mažiausių natrio kiekių užtenka šiai linijai gauti; jei vis delto Na-linija būtų nežymi, prideda prie tiriamosios substancijos minimalius natrio druskos kiekius.

Oksidacijos stiklelį toliau kaitina redukcijos liepsnoj ir aušina jį vidujiniame degyklos konuje, oksidacijos reakcijoms išvengti. Taip pagamintas stiklelis vadinamas redukcijos stiklelis.

Ir redukcijos, ir oksidacijos stiklelius observuoja ir karštus, ir ataušusius.

§ 60. Reakcijos išdavos.— Fosforo druskos stiklelių spalvos pakeitimus vaizduoja žemiau dedamoji lentelė.

Oksidacijos stiklelis		Redukcijos stiklelis		Elementas.
Karštas	Šaltas.	Karštas	Šaltas.	
Negrynai žalias	Žalias	Rausvai žalias	Žalias	Cr *)
Violetinis		Bespalvis		Mn
Mėlynas		Mėlynas		Co
Žalias	Mėlynai žalias	Bespalvis	Raudonai rusvas **)	Cu
Rausvai rusvas	Geltonas iki rausvo	Rausvas iki geltono		Ni
Geltonai raudonas	Rusvas	Geltonai raudonas	Geltonai rusvas	Fe
Palieka perle griaučių (skeleto) pavidalo		Palieka perle griaučių (skeleto) pavidale		SiO_2,SnO_2
Gelsvas ***)	Bespalvis ***)	Rusvai žalias	Žalias	Mo
Tamsiai geltonas	Geltonas	Rusvas	Žalias	V
Gelsvas	Bespalvis	Geltonas	Violetinis ****)	Ti
Gelsvas	Bespalvis	Negrynai žalias	Mėlynas ****)	W
Geltonas	Geltonai žalias	Negrynai žalias	Žalias	U

§ 61. Reakcijos mechanizmas.— Kaitinant natrio amonio hidrofosfatą - $Na[NH_4]HPO_4 . 4H_2O$, iš pradžių ima eiti

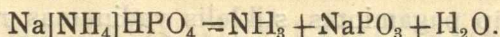
*) Chromatai turi būti pirmiau redukuoti; to nepadarius, jų stikleliai gali likti geltoni.

**) Jei bus pridėta truputį staniolio, stiklelis darosi nepermatomas.

***) Tik labai geroj oksidacijos liepsnoj.

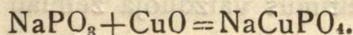
****) Jei bus pakaitintas su $FeSO_4$, stiklelis darosi raudonas.

garais vanduo (kristalizacinis), o paskui amoniakas ir dar vanduo, pasidarant galų gale natrio metafosfatui - $NaPO_3$:



$$Na[NH_4]HPO_4 = NH_3 + NaPO_3 + H_2O.$$

Natrio metafosfatas - $NaPO_3$ sudaro skaidrų, bespalvį stiklelį. Šiame stiklely gali tirpti metalų oksidai, kurių pasidaro, bent kiek stipriau pakaitinus metalų druskas*). Tasai ištirpimas įvyksta del to, kad metalų oksidai dedasi reakcijon su natrio metafosfatu. Pavyzdžiui:



$$NaPO_3 + CuO = NaCuPO_4.$$

Tačiau redukcijos liepsnoj kai kurie metalų oksidai, event. fosfatai, redukuojasi iki palaido metalo ar iki žemesnio oksido; tuomet stiklelio spalva pasikeičia; tam tikrais atvejais stiklelis pavirsta nepermatomu del atsipalaiduvusio metalo. Taip antai, violetinė mangano oksidacijos stiklelio spalva pareina nuo mangano (III) fosfato, o redukcijos liepsnoj pasidaro mangano (II) fosfatas, ir tuomet stiklelis pavirsta bespalviu.

Kai redukcijos reakcija reikia padaryti griežta, prideda redukuojančiųjų substancijų: Sn (staniolio pavidalo), $FeSO_4$.

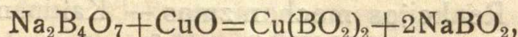
§ **62.** Silicio rūgšties „griaučiai (skeletas)". — Silicio oksidas - SiO_2 paprastai neištirpsta natrio metafosfato stiklely ir tokiu būdu pasilieka „g r i a u č i ų (s k e l e t o)" pavidalu. O jei tiriamoioj substancijoj būtų silikatų, tai jų bazės, t. y. metalų oksidai, susijungdami su natrio metafosfatu, atpalaiduos silicio oksidą, kuris taip pat sudaro silicio rūgšties „griaučius (skeletą)"; taip antai:



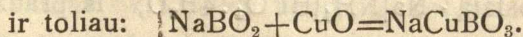
$$MgSiO_3 + NaPO_3 = NaMgPO_4 + SiO_2.$$

Pažymėtina, kad silicio rūgšties „skeleto" reakcijai netinka magnezijos lazdelė; čia tenka pavartoti platinos viela.

§ **63.** Borakso stikleliai. — Sulydytas boraksas - $Na_2B_4O_7.10H_2O$ gali tirpinti metalų oksidus, taip antai:



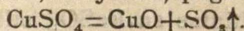
$$Na_2B_4O_7 + CuO = Cu(BO_2)_2 + 2NaBO_2,$$



ir toliau: $NaBO_2 + CuO = NaCuBO_3$.

Tokiu būdu pasidaro spalvotas oksidacijos stiklelis ($NaCuBO_3$ mėlynas). O redukcijos liepsnoj tokiame stiklely

*) Reakcija čia įvyksta, sakysime, pagal tokią sistemą:



$$CuSO_4 = CuO + SO_3\uparrow.$$

gali pasidaryti palaido metalo ar žemesnio oksidacijos laipsnio metalo oksido, ir tuomet redukcijos stiklelis gali pavirsti nepermatomas (nuo palaido metalo).

B o r a k s o s t i k l e l i ų spalvos pakeitimus vaizduoja žemiau dedamoji lentelė.

Oksidacijos stiklelis		Redukcijos stiklelis		Elementas.
Karštas	Šaltas.	Karštas	Šaltas.	
Rusvas iki raudono	Žalias	Žalias		Cr
Violetinis	Raudonai violetinis	Bespalvis		Mn
Mėlynas		Mėlynas		Co
Žalias	Žalsvai mėlynas iki šviesiai mėlyno	Bespalvis	Raudonai rusvas	Cu
Violetinis trumpą laiką	Raudonai rusvas	Bespalvis arba pilkas		Ni
Geltonai raudonas	Geltonas iki bespalvio	Žalsvas		Fe
Gelsvas	Bespalvis	Rusvas	Tamsiai rusvas	Mo
Gelsvas	Žalsvai gelsvas	Rusvas	Šviesiai žalias	V
Gelsvas	Bespalvis	Gelsvai rusvas		Ti
Geltonas iki bespalvio	Bespalvis	Geltonas	Rusvai geltonas	W
Gelsvai raudonas	Gelsvas	Žalias		U

Pastabos. — (i) B o r a k s o s t i k l e l i s n e t i n k a s i l i c i o r ū g š t i e s „g r i a u č i a m s (s k e l e t u i)" p a g a m i n t i, kadangi silicio oksidas - SiO_2 atitraukia čia metalų oksidus iš boratų ir tokiu būdu sudaro silikato permatomą stiklelį.

(ii) Borakso stiklelio reakcijos su metalų oksidais yra kartais jautresnės, kaip atatinkamos fosforo druskos reakcijos.

§ 64. Stiklelių reakcijų trūkumai. — Kai turima metalų mišinys, stiklelių reakcijos negali duoti tikrų nurodymų, nes vieno metalo spalva dažnai užstoja kito metalo spalvą.

Ypač kenkia čia arseniko junginiai, taigi, prieš pradedant stiklelio reakciją, jie reikia gerai išdeginti pučiamojo vamzdelio liepsnoje.

REAKCIJOS PUČIAMOJO VAMZDELIO LIEPSNOJE.

§ 65. Pučiamojo vamzdelio liepsna. — Reakcijoms su pučiamuoju vamzdeliu vartoja specialias metalines degyklas, kurios maitinamos parafinu, stearinu ar pagaliau paprastu aliejumi; parafinas ir stearinas reikia iš pradžių, t. y. prieš užžibinant degyklą, pašildyti, kad pasidarytų skystimo. Degyklų knatas turi būti platus ir įžulniai nukirptas (žiūr. Fig. 3 ir 4 *).

Kalbamoms reakcijoms galima vartoti ir paprasta spirito lempa, pripildžius ją alkoholio ir terpentino mišinio; taip pat tinka čia stora žvakė, tik žvakės knato galas turi būti nulenktas į šoną.

Bendrai imant, svarbu, kad vartojamoji čia degykla, event. žvakė, galėtų duoti šviečiančią liepsną. Pasinauduodami tokia degykla ir pūčiamuoju vamzdeliu, gamina tai redukcijos, tai oksidacijos liepsną.

Redukcijos liepsnai pagaminti pučiamojo vamzdelio galą priartina prie degyklos liepsnos, laikydami pučiamojo vamzdelio smailųjį galą truputį aukščiau už knatą; toliau, į vamzdelį pučia ne stipriai, kadangi čia reikia ne tiek išpūsti liepsną, kiek nukreipti ją (žiūr. Fig.3). Redukcijos ob-

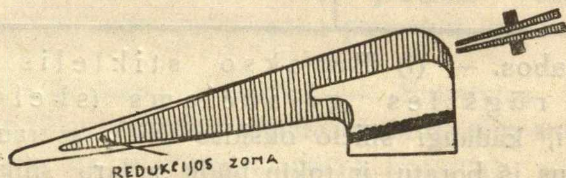


Fig. 3.

jektas (ant anglies) reikia visai apgaubti šiąja šviečiančia liepsna, kad visai jį izoliuotum nuo oro; tačiau, jei redukcijos objektas būtų įneštas čia į liepsną labai giliai, tai pasidaro

*) Fig. 3 ir 4 atvaizduota pučiamojo vamzdelio liepsna yra kiek didesnė už natūralią.

daug suodžių ir objektas negalima tinkamai įkaitinti. Suprantamas dalykas, kad pučiamojo vamzdelio redukcijos liepsnos temperatūra, bendrai imant, nėra labai karšta.

Oksidacijos liepsnai pagaminti pučiamojo vamzdelio smailųjį galą įveda giliai į liepsną, laikydami jį vos tik 2—3 mm. aukščiau už knatą, į vamzdelį pučia gana stipriai ir gauna gana ilgą liepsną (žiūr. Fig. 4). Sios liepsnos oksi-

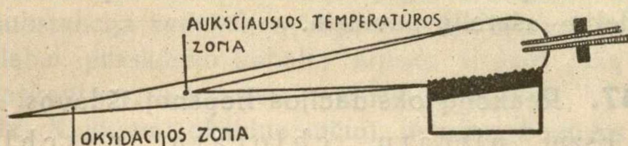


Fig. 4.

dacijos zona turi būti melsvos spalvos ir joj negali būti geltonų dryžių bei anglies šviečiančių dalelių.

P a s t a b a. — Dirbant su pučiamuoju vamzdeliu reikia pūsti į jį ne plaučiais, bet burnos muskulais ir tuo metu kvėpuoti nosim; pūsti reikia be pertraukos, nes pertraukos metu reaguojamoji substancija gali nepageidaujamai apkisti.

§ 66. Operacijų atlikimas.— Substancijai paveikti pučiamojo vamzdelio liepsna paruošia (rakto barzdele ar maža moneta) ant sausos anglies gabalo duobelę; duobelė turi būti netoli nuo krašto. Kaitindami ant anglies substanciją, pačią anglį laiko kiek įžulniai.

K a i d e l t i r i a m o s i o s s u b s t a n c i j o s, t a i j i t u r i b ū t i s m u l k i a i s u t r i n t a. Jei ji būtų lengvų miltelių pavidalu ir būtų pavojaus išsisklaidyti jai dulkėmis, bepūčiant pro vamzdelį, tai prieš pradedant kaitinimą substancija reikia truputį suvilgyti vandeniu.

I š p r a d ž i ų s u b s t a n c i j ą k a i t i n a o k s i d u o j a n č i o j p u č i a m o j o v a m z d e l i o l i e p s n o j ir nagrinėja, ar substancija nepykštelėja (nitratai, chloratai, bromatai, jodatai), ar nepasidaro ant anglies inkrustacijos; toliau nagrinėja, kokių garų pasidaro, kaip atrodo substancija kaitroj ir paskui ataušinta ir t.t.

P a l a i d i e m s m e t a l a m s p a g a m i n t i ir bendrai redukcijos produktams (sakysime, sulfidams) paruošti v a r t o j a p u č i a m o j o v a m z d e l i o r e d u k c i j o s l i e p s n ą. Rei-

kia tačiau pastebėti, kad toli gražu ne visi metalai duodasi pagaminami šiuo keliu. Redukcijos reakcijai palengvinti į tiriamąją substanciją įmaišo dar 3—4 dalis anhidridinės sodos (Na_2CO_3), gerai sutrina visą mišinį ir tik po to veikia visą mišinį redukcijos liepsna. Kai redukcijos reakcija eina sunkiai, tai į tiriamąją substanciją be sodos įmaišo dar natrio formiato, ar kalio oksulato, ar pagaliau kalio cianido ir tik po to veikia liepsna. Palaidi metalai dažnai pasidaro čia metalų grudelių—ašarelių pavidalu.

§ 67. Reakcijų oksidacijos liepsnoj išdavos.

(i) Esant nitratų, chloratų, perchloratų, permanganatų, persulfatų, substancija pykštelėja.

(ii) Esant arseniko, atsiranda balta inkrustacija (As_2O_3) gana dideliame atstume nuo reakcijos vietos, vadinasi, inkrustacija yra gana laki. Paliečiant ją pučiamojo vamzdelio liepsna, galima pastebėti, kad ji persikelia į kitą vietą. Redukuojančios liepsnos poveikiu kalbamoji inkrustacija pranyksta ir kartu su šiuo pasklysta charakteringas (palaido arseniko garų) česnako kvapas.

(iii) Esant telurio, atsiranda balta inkrustacija. Ji pranyksta, kai bus paliesta redukcijos liepsnos; kartu su šiuo atsirando supuvusio ridiko kvapas.

(iv) Esant švino ar bismuto, atsiranda geltona inkrustacija, kuri, būdama karšta, atrodo bent kiek rusva. Ši inkrustacija pranyksta, kai bus paliesta redukcijos liepsnos. Kartu su inkrustacija kartais atsiranda ir metalo ašarėlė.

(v) Esant kadmio, atsiranda rusva, iš paviršiaus marga inkrustacija. Ji pranyksta, kai bus paliesta redukcijos liepsnos.

(vi) Esant cinko, atsiranda balta inkrustacija, kuri, būdama karšta, atrodo geltona. Sunkiai tepranyksta nuo liepsnos. Uždėjus ant inkrustacijos labai praskiesto kobalto nitrato tirpalo lašą ir paskui gerai pakaitinus visa tai pūčiamojo vamzdelio oksidacijos liepsnoj, inkrustacija pavirsta žalia (Rinmann'o žalimas).

(vii) Esant mobildeno, atsiranda balta inkrustacija, kuri, būdama karšta, atrodo gelsvai balta. Jei truputį paliesime

šią inkrustaciją redukcijos liepsna, tai atsiranda baltos inkrustacijos vidury tamsiai mėlyna juostelė (Mo_3O_8). Veikiant (oksidacijos ir redukcijos) liepsna tąją vietą, kur yra originali substancija ar jos inkrustacija, galima pastebėti, kad anglies paviršius darosi blizgančiu ir įgauna tamsios, bent kiek į varį panašios spalvos.

Esant alavo, atsiranda nelaki inkrustacija ties pačia reakcijos vieta; šiai inkrustacijai pagaminti reikia kaitinti tiriamoji substancija redukcijos liepsnoj. Užlašinus ant inkrustacijos labai praskiesto kobalto nitrato tirpalo lašą ir paskui gerai pakaitinus, ji pavirsta mėlynai žalia.

(ix) Kaitinami oksiduojančioj liepsnoj žemės šarmingųjų metalų oksidai, taip pat ir aliuminio oksidas, nelekia, bet didelės kaitros poveikiu šviečia. Lygiai taip pat nelekia ir silicio oksidas. Suvilgius tokias nelakias liekanas lašu labai praskiesto kobalto nitrato tirpalo ir paskui jas paveikus oksiduojančia liepsna, liekanos:

a) įgauna mėlynos spalvos ir lieka nesusilydžiusios, jei čia buvo aliuminio oksido (pasidaro Thénard'o mėlylio) *),

b) įgauna mėlynos spalvos ir susilydo kaip stiklas, jei čia buvo silicio oksido (silicio rūgšties),

c) įgauna violetiniai-rausvos spalvos ir lieka nesusilydžiusios, jei čia buvo magnio oksido.

Pastaba.— Nereikia užmiršti, kad kaitinimo vietoj dega ir pati medžio anglis; suprantamas dalykas, iš to pasidaro pelenų, kurie kartais gali būti panašūs į metalų oksidų inkrustacijas. Be to, inkrustacijos gali pasidaryti ir iš lakių metalų chloridų.

§ 68. Substancija kaitinama ant anglies kartu su soda (su soda bei natrio formiatu, su soda bei kalio oksalatu ir pagaliau su soda bei kalio cianidu) redukcijos liepsnoj.

Šios operacijos sąlygomis metalų druskos duodasi suardomos ir kartais redukuojamos iki palaidų metalų. Kartu su palaidais metalais atsiranda čia ir paminėtųjų § 67 inkrustacijų, į kurias reikalinga atkreipti dėmesio.

*) Kai kurios kitos substancijos, sakysime, kalcio fosfatas - $Ca_3(PO_4)_2$, elgiasi panašiu būdu.

Pasitaiko, kad palaidas metalas atsiranda čia tik mažų metalo dalelių pavidalu. Tokios dalelės sunku pastebėti. Tuomet ištrupina visą anglies gabalelį toj vietoj, kur buvo vedama reakcija, sutrina visa tai (anglį+dirbamąją substanciją) piestelėj, prideda truputį vandens ir paskui perplauna didesniu vandens kiekiu 3—4 kartus, nupildami kiekviena kartą plaunamąjį vandenį ir priemaišas (anglies gabalėlius, sodos tirpalą ir t.t.). Piestelėj pasilieka tuomet tik metalo ašarėlė ar tik smulkūs trupinėliai ir žibūčiai. Taip pagamintą palaidą metalą tiria:

(i) ar jis duodasi kalamas,
(ii) ar jis kietas,
(iii) ar jis trupus,
(iv) kokia jo lydymosi temperatūra *),
(v) ar jis tirpsta rūgšty,
(vi) ar jis paramagnetinis **).

§ 69. Reakcijų liepsnoj redukcijos išdavos.

a) Balta metalo ašarėlė.

(i) Sidabras. Balta blizganti ašarėlė, duodasi kalama. Inkrustacija labai maža, rusva.

(ii) Švinas. Pilkai balta, labai lengvai lydoma ašarėlė, duodasi kalama, rašo ant popierio. Inkrustacija geltona, ryški.

(iii) Bismutas. Balta trupi ašarėlė. Inkrustacija geltona. Jeigu sumaišyti tiriamąją substanciją su sausu kalio jodidu ir siera (1:1) ir paskui kaitinti, tai, esant bismutui, atsiranda raudona inkrustacija.

(iv) Stibis. Balta trupi ašarėlė. Inkrustacija balta.

(v) Alavas. Balta, labai lengvai lydoma ašarėlė, duodasi kalama. Alavo ašarėlei pasidaryti, reikia tiriamoji substancija sumaišyti su soda ir natrio formiatu, kalio oksalatu ar net kalio cianidu: viena soda negali čia duoti ašarėlės. Inkrustacija balta, nelaki.

---

*) Metalo ašarėlė, lydoma, taip mažai tepakeičia savo formą, kad kartais sunku pastebėti jos lydymosi taškas. Lengvai lydosi Sn, Bi, Pb, Sb; sunkiai — Cu, Ag, Au ir labai sunkiai — Fe, Ni, Co.

**) Prieš darant metalo magnetinių savybių ištyrimą, reikia metalo trupinėliai nusausinti filtruojamuoju popieriu.

b) S p a l v o t a m e t a l o a š a r ė l ė.

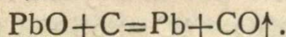
(i) V a r i s. Raudona sunkiai lydoma ašarėlė. Ašarėlės vietoj dažnai būna tik žibučiai.

(ii) A u k s a s. Geltona sunkiai lydoma ašarėlė; duodasi kalama.

c) P i l k o j o m e t a l o ž i b u č i a i.

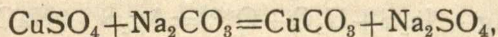
G e l e ž i s, n i k e l i s, k o b a l t a s. Šiems palaidiems metalams pagaminti reikalingas ilgas kaitinimas. Jų žibučiai atskiriami nuo nemetalinių priemaišų (kai redukcijos reakcija jau įvyko), keletą kartų plaunant mišinį vandeniu. Žibučių pasirodo esama paramagnetinių.

§ 70. Pučiamojo vamzdelio liepsnoj redukcijos reakcijos mechanizmas.— Anglis (iš liepsnos ir iš anglies gabalo) veikia kaitinamąją substanciją, redukuodama metalų oksidus iki palaidų metalų; taip, antai:



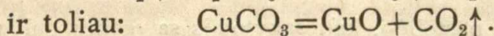
$$PbO+C=Pb+CO\uparrow.$$

Soda čia reikalinga tam, kad ji paverstų metalų druskas*) karbonatais, kurie jau lengvai skaidosi, atpalaiduodami CO_2 ir metalų oksidus tokioj, sakysime, reakcijoj:



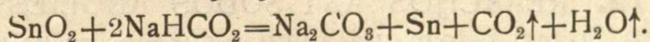
$$CuSO_4+Na_2CO_3=CuCO_3+Na_2SO_4,$$

ir toliau:



$$CuCO_3=CuO+CO_2\uparrow.$$

P a s t a b a: — Tenka pabrėžti, kad sakytomis sąlygomis tam tikri junginiai, kaip antai, SnO_2, vis delto nesiduoda redukuojami. Tikslui pasiekti tenka imtis griežtesnių priemonių ir pavartoti smarkesni reduktoriai; pavyzdžiui, čia galima pasinaudoti (sausu) kalio oksalatu - $K_2C_2O_4$, natrio formiatu - $NaHCO_2$. Įmaišius šių reagentų į tiriamąją substanciją, redukcijos reakcija pučiamojo vamzdelio liepsnoj eina daug sklandžiau. Pavyzdys:



$$SnO_2+2NaHCO_2=Na_2CO_3+Sn+CO_2\uparrow+H_2O\uparrow.$$

Pagaliau, redukcijos reikalams kartais tenka pavartoti sausas kalio cianidas - KCN (baisūs nuodai!), kuris pučiamojo vamzdelio liepsnoj veikia tiriamąją substanciją, a) atitraukdamas oksigeną iš oksidų ir pats pavirsdamas kalio cia-

*) Kai kurios druskos (sakysime, chloridai) kartais visai nesiduoda redukuojamos, jas veikiant tik pučiamojo vamzdelio liepsna be sodos.

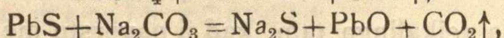
natu - KCNO, b) atitraukdamas sierą iš sulfidų ir pats pavirsdamas kalio tiocianatu - KCNS.

Sakytųjų reagentų: $K_2C_2O_4$, $NaHCO_2$, KCN, reikia imti 3—4 kartus daugiau, kaip tiriamosios substancijos; be to, reikia dar pridėti lygus jiems sodos kiekis. Savaime suprantama, kad visas mišinys reikia gerai sumalti porcelenos ar agato piestelėj.

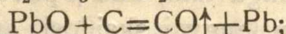
§ 71. Kepenų reakcija.— Ji vartojama, kai reikia įrodyti sieros junginių (sulfatų, sulfitų, tiosulfatų ir t.t.) buvimas. Kepenų reakcijai atlikti sumaišo agato piestelėj tiriamąją substanciją su 3 dalimis sodos ir 1 dalimi borakso*), deda ant anglies ir gana ilgai veikia redukcijos liepsna. Sukepusią masę dabar išima, deda ją ant išvalyto sidabrinės monetos paviršiaus ir suvilgo **1—2** lašais vandens. Esant sieros, per kurį laiką atsiranda ant balto sidabro paviršiaus juoda dėmė — Ag_2S. Anglies ir sodos poveikiu vyksta tokios, antai, reakcijos:



$$PbSO_4 + 4C = PbS + 4CO\uparrow,$$

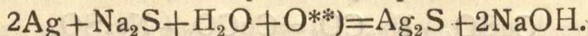


$$PbS + Na_2CO_3 = Na_2S + PbO + CO_2\uparrow,$$



$$PbO + C = CO\uparrow + Pb;$$

o juoda dėmė ant sidabro paviršiaus pasidaro nuo Na_2S:



$$2Ag + Na_2S + H_2O + O^{**}) = Ag_2S + 2NaOH.$$

Reikia tačiau pastebėti, kad sakytomis sąlygomis gali pasidaryti ir natrio selenido, telurido, kurie taip pat duoda juodą dėmę ant sidabro paviršiaus.

Be to, tamsi dėmė gali pasidaryti ir nuo bromidų. Kilus abejonėms, reikia pavartoti sidabro paviršiaus vietoj filtruojamasis popieris, mirkytas nesenai paruoštame natrio geležies (III) nitroso-pentacianido - $Na_2[Fe(CN)_5NO]$ tirpale. Uždėjus ant kalbamojo popierio atliktos kepenų reakcijos produkto, galima bus pastebėti popierio pamėlynavimas tik tuomet, kai kepenų reakcijoj tikrai bus pasidarę natrio sulfido - Na_2S.

§ 72. REAKCIJOS ANT SODOS ANGLIES ŠIPULĖLIO.— Dažnai patogu yra atlikti redukcijos reakcijos, vartojant vadinamąjį sodos-anglies šipulėlį.

Sodos - anglies šipulėlio paruošimas. — Ant plokščio stiklo*) ar porcelenos paviršiaus deda 0,5—1 gr. kristalizuotos

*) Esant boraksui, pasidaręs natrio sulfidas - Na_2S anglies neabsorbuojamas ir lengvai gali būti nuo jos atskirtas.

**) Oro oksigenas.

sodos - $Na_2CO_3.10H_2O$ ir lydo ją, paliesdami Bunsen'o degyklos liepsna**). Į taip pagamintą karštą skystimą deda degtuko šipulėlį, nulaužę jo galvelę (degtukas neturi būti impregnuotas parafino ar kitos substancijos). Degtuko šipulėlį sukinėja sakytame skystime tol, kol jo galas (1—2 cm. ilgio) bus visai vienodai padengtas sodos lydiniu. Dabar įneša šipulėlį, visą laiką greitai sukdami jį, į Bunsen'o degyklos liepsną ir laiko jį liepsnoj, kol sodos skystimas išdžiūs ir virs plutele. Šipulėlis neturi čia nei degti, nei smilkti. Paskui vėl lydo sodos ant stiklo ar porcelenos paviršiaus ir vėl merkia šipulėlį pasidariusiame skystime, visoms tuščioms vietoms ant šipulėlio užpildyti; po to šipulėlį įneša Bunsen'o degyklos liepsnon (čia galima pasinaudoti karšta liepsnos dalimi). Jeigu šipulėlis imtų degti ar smilkti, tai reikia dar kartą mirkyti jis sodoj ir paskui vėl kaitinti. Kai soda yra apgaubusi šipulėlį palivos pavidalu, sodos - anglies šipulėlis yra visai paruoštas.

Reakcijos atlikimas. — Deda tiriamasios substancijos žiupsnelį ant stiklo ar porcelenos plokščio pavirščiaus, šalia to deda kristalizuotos sodas - $Na_2CO_3 . 10H_2O$ gabalėlį ir paskui paliečia jį iš viršaus Bunsen'o degyklos liepsna; po to mirko šiame skystime sodos - anglies šipulėlį ir pagaliau šiuo šipulėliu atsargiai (ne slėgti!) nubraukia tiriamąją substanciją nuo stiklo, event. porcelenos, paviršiaus. Dabar kaitina sodos - anglies šipulėlį su substancija Bunsen'o degyklos liepsnoj iš pradžių liepsnos krašte, o paskui karštoj liepsnos daly, kol visa substancija pasidaro sausa ir gerai prisilydo prie sodos - anglies šipulėlio. Po to šipulėlį gerai kaitina Bunsen'o degyklos redukcijos liepsnoj arti 0,5 minutės. Užbaigdami operaciją, reakcijos produktą ataušina vidujiniame liepsnos konuje.

Vykstančios čia reakcijos yra tos pačios rūšies, kaip ir tos, kurios eina pučiamojo vamzdelio redukcijos liepsnoj. Šis metodas ypač tinka kepenų reakcijai atlikti ir palaidiems metalams: Ag, Pb, Sb, Su, Cu, Au, Fe, Ni pagaminti.

---

*) Čia galima pasinaudoti bonkutės stikliniu kamščiu (su plokščia galvele).

**) $Na_2CO_3.10H_2O$ susilydo savo kristalizaciniame vandeny; o šildant ilgiau, kristalizacijos vanduo atsipalaiduoja, ir tuomet soda sustingsta.

III. DALIS.

LABORATORIJOS MANIPULIACIJOS.

§ **73.** Indų valymas ir bendras švaros palaikymas.— Įmanus pastabumas, gyvas jautrumas kritiškai įvertinti save yra pamatas mokslo darbui laboratorijoj; lygiai tai pat stropiausiai palaikoma tvarka ir švara yra būtinos to darbo sąlygos vaisingumo. Nei kiek neperdedant galima pasakyti, kad būdai tvarkai ir švarai laboratorijos sąlygomis palaikyti, laikui ir reagentams sutaupyti sudaro esminę chemijos darbų metodikos dalį. Svarbu pažymėti, kad juo daugiau elegancijos laboratorijos darbuose, juo tikriau ir, pagaliau, greičiau prieinama prie gerų rezultatų. Taigi, kalbant didelio chemiko Clemens Winkler'o (1838—1904) žodžiais, praktikantas turi įprasti paskirti kiekvienam daiktą tam tikrą vietą; jis neturi pakęsti dulkių ar bet kurio nešvarumo, neturi mesti atmatų, kaip antai, popierio gabalėlių, suvartotų filtrų, degtukų ir p. ant grindų, bet tik į tam tikrus indus; praktikantas, toliau, neturi vartoti jokių indų, kurie nėra stropiausiai išvalyti ir bent iš viršaus nusausinti; kiekviena dėmė ant stalo arba ant inventoriaus daiktų tuojau turi būti pašalinta rankšluosčiu, event. vandeniu, kiekvienas nešvarumas (nuosėdos) ant bonkučių turi būti nuplautas.

Stikliniams ir porceleniniams daiktams valyti vartoja tam tikrą šepetėlį ir vandenį (nedestiliuotą). Kai to nepakanka, tenka pavartoti dar „chromo rūgšties mišinys". Jam paruošti tirpina 50 gr. natrio bichromato - $Na_2Cr_2O_7$ šilto vandens 150 cm.^{3}, ataušina skystimą ir atsargiai prideda (mažomis porcijomis) 230 cm.^{3} konc. sieros rūgšties*). Paskui mišinį supila į bonkutę su prišlifuotu kamščiu.

Sakytuoju mišiniu pripildo valytinus indus ir palieka stovėti kuriam laikui — parai ar dar ilgiau, jei nešvarumas nesiduo-

---

*) Ir $Na_2Cr_2O_7$ ir H_2SO_4 čia gali būti bet kurios rūšies, kad ir nešvarūs (tikroji natrio dichromato formula - $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$).

da pigiau pašalinamas. Po to perplauna indą nedestiliuotu vandeniu (iš vandentraukio) ir paskui mažu destiliuoto vandens kiekiu.

Bendrai, reikia pastebėti, kad, plaunant indus, vartotinas nedestiliuotas vanduo. Destiliuotas vanduo reikia taupyti ir kiek galima apsieiti (valymo reikalui) be jo.

Baigiant vakare dienos darbus ir išplovus indus labai naudinga jie taip sustatyti apvožiant (dugnu viršun), kad kitą dieną jie būtų sausi; ypač tai svarbu mėgintuvėliams.

Ir ant stalo, ir ant lentynėlių, ir stalčiuj reikia laikyti inventorius bei reagentai tam tikroj tvarkoj, atskyrus metalinius daiktus nuo stiklinių ir porceleninių.

Atsitikus nelaimei, reikia tuojau imtis priemonių jai likviduoti, sakysime, atimant nuo stalo ir kitų inventoriaus daiktų skystimą ir šipulius. Palieta konc. rūgštis reikia tuojau neutralizuoti sodos milteliais.

SKYSTIMŲ GARINIMAS.

§ 74. Tirpalui sukoncentruoti ar jo lakiam komponentui pašalinti, šildo jį porcelėninėj lekštelėj ant tinklelio arba ant smėlio pirties, o kartais ir ant vandens pirties. Garindami skystimą, vengia jį stipriai virinti, skystimas tuomet išsitaško, ir del to gali būti didelių tiriamosios substancijos nuostolių. Tačiau, esant reikalui greitai išgarinti skystimas, vis delto leidžia skystimui gerokai pavirti, tik tąsyk indas turi būti tiek talpus, kad skystimas užimtų jo tik trečdalį. Dažnai, ypač, kai skystimas turi daug natrio ar kalio šarmų, pasitaiko virinimo metu niuksėjimų, skystimas ima stipriai šokinėti ir taškytis; tokiais atvejais į skystimą deda neglazuruotos porcelenos gabalų, stiklo kapiliarų*), stiklo perlų ar kartais degtuką be galvelės, tuomet virimas aprimsta**). Kai iš skystimo ima kristalizuotis kieta substancija, reikia visa maišyti stiklo lazdele ir tuomet šildyti kiek lėčiau.

*) Labai naudingas yra šitokiu būdu paruoštas vamzdelis: stiklo vamzdelis 2 — 3 mm vidaus diametro kaitinamas karštoj liepsnoj (acetileno, pučiamojo stalo) 2 cm. atstume nuo galo, vamzdelio sienelėms aklai sulydyti. Paruoštas vamzdelis įdedamas į virinamąjį skystimą taip, kad jis savo galu atsiremtų į kaitinamąjį stiklo dugną.

**) Virinant šarmingus tirpalus stikliniuose induose ar su stiklo gabalais (kapiliarais, perlais ir t.t.), stiklo dalys, ypač silicio rūgštis pereina tirpalan; analitikui tenka į tai kreipti ypatingo dėmesio.

Kartais galima sukoncentruoti tirpalas ir paprastame mėgintuvėly. Šiam reikalui užmauna ant viršutinės mėgintuvėlio dalies popierio juostelę (iš 2—3 popierio sluoksnių) ir, laikydami už juostelės galo, energingai purto mėgintuvėlį, įnešę jį į liepsną. Skystimą paliovus purtinti, jis atskiromis vietomis perkaista ir išsitaško.

§ 75. Mineralinių rūgščių garinimas.— Labai dažnai tenka pašalinti rūgštis iš vandeninio tirpalo. Tai galima kartais atlikti, neutralizuojant rūgštį šarmais, amoniaku. Tokiu būdu galima atsipalaiduoti nuo hidrogeno jonų $\overset{+}{H}$, ir ši operacija tenka gana dažnai vartoti, ypač kai tirpale nedaug rūgšties tėra. Esant rūgšties kiek daugiau, reikia pavartoti kitas būdas jai pašalinti, būtent — išgarinti. Norint visai pašalinti rūgštį, reikia garinti iki galo, t. y. sausai; to nepadarius, tam tikra tokių rūgščių dalis, kaip antai, azoto, druskos, sieros rūgščių pasiliks tirpale.

Garinant sakytųjų rūgščių tirpalus ne iki galo, reikia turėti galvoj štai kas.

Paimsime druskos rūgšties tirpalą. Jei toksai tirpalas būtų nelabai koncentruotas, būtent, mažesnės kaip 20,24% koncentracijos, tai garinamas jis paleis garais daugiau gryno vandens, negu druskos rūgšties; tokiu būdu, jį garinant, druskos rūgšties koncentracija eis didyn. Kai bus pasiekta sudėtis: 20,24%HCl ir 79,76%H_2O, tai virimo temperatūra pasieks 110°C*) ir visas tirpalas garuos toliau taip, lyg jis būtų gryna substancija; vadinasi, sakytojo skystimo sudėtis dabar liks visą laiką ta pati, kol bus dar bent kiek skystimo ir jo virimo temperatūra (110°C) visą laiką bus pastovi.

Antra vertus, jei druskos rūgšties tirpalas būtų didesnės kaip 20,24% koncentracijos, tai garinamas jis paleis garais daugiau grynos druskos rūgšties, negu vandens; tokiu būdu rūgšties koncentracija čia eis mažyn. Kai bus pasiekta sudėtis: 20,24%HCl ir 79,76%H_2O, tirpalo virimo temperatūra pakils iki 110°C ir visas tirpalas toliau garuos taip, lyg jis būtų gryna substancija.

*) Tai yra maksimalinė druskos rūgšties tirpalo virimo temperatūra; ir mažesnės ir didesnės koncentracijos druskos rūgšties vandeniniai tirpalai turi žemesnę, kaip 110°C virimo temperatūrą.

Bendrai, kai mes imsime garinti ar labai praskiestą druskos rūgšties tirpalą, ar labai koncentruotą, visvien gausime vieną ir tą pačią likusios dalies koncentraciją: 20,24 % HCl ir 79,76 % H_2O. Tik išgarinus tirpalą sausai galima visai pašalinti druskos rūgštis iš dirbamosios substancijos.

Panašiai elgiasi azoto rūgštis: jos tirpalas, kur yra 68 % HNO_3 ir 32 % H_2O, elgiasi lyg gryna substancija tąja prasme, kad jis turi pastovią (maksimalinę) virimo tamperatūrą (120°C), ir tokia jo sudėtis nekinta, kol dar lieka bent kiek skystimo.

Sieros rūgštis daro su vandeniu taip pat pastovios virimo temperatūros tirpalą. Toksai tirpalas turi 98,3 % H_2SO_4 ir 1,7 % H_2O.

Pastabos. — (i) Sakytų rūgščių koncentracijos ir virimo maksimalinės temperatūros išsilaiko pastovios, tik esant pastoviam (760 mm. Hg) atmosferos slėgimui. Atmosferos slėgimui kintant, kinta čia ir sudėtis, ir virimo temperatūra.

(ii) Jei vandeny bus ištirpinta, be dirbamos rūgšties, dar ir kurių nors druskų ar kitų rūgščių, tai tokio tirpalo garinimo eiga gali būti kitokia.

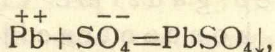
(iii) Virinant amoniako tirpalą, galima pašalinti iš tirpalo beveik visas amoniakas.

NUSODINIMAS.

§ 76. Kai reikia atskirti vienas tiriamosios substancijos komponentas, tatai dažniausiai pasiekiama įvedant reagento, kurio poveikiu pasidaro nuosėdų. Operacija čia atliekama, bendrai imant, tokiu būdu, kad į dirbamąjį tirpalą pila reagento mažomis porcijomis ir visą mišinį gerai purto. Kai nusodinimas beveik baigtas, dar įveda reagento lašais ir žiūri, ar pasidaro skystime naujų nuosėdų. Jei nuosėdos (drumzlės) laikosi skystime suspensijos pavidalu, tai visą mišinį filtruoja ir filtratą suleidžia dar su keletu lašų reagento. Jei reagento poveikiu nuosėdų daugiau nepasidaro, nusodinimas, paprastai, laikomas baigtas.

Nesunku suskaičiuoti, koks maksimalinis reagento kiekis reikalingas pavartoti nusodinimui pasiekti. Taip, antai,

esant reikalui nusodinti švinas (švino sulfato pavidalu) iš 10 cm.^{3} tirpalo, kur jo koncentracija yra 0,1-N *), tektų, einant lygtimi:



$$\overset{++}{Pb}+\overset{--}{SO_4}=PbSO_4\downarrow,$$

pridėti į sakytą tirpalą, 0,5 cm.^{3} 2-N sieros rūgšties ar kurio kito sulfato (K_2SO_4, $[NH_4]_2SO_4$, Na_2SO_4). Tačiau, pagal tirpingumo sandaugos dėsnį:

$$\left[\overset{++}{Pb}\right].\left[\overset{--}{SO_4}\right] = \text{const.} = 1.10^{-8},$$

$$\text{eina: } \left[\overset{++}{Pb}\right] = \left[\overset{--}{SO_4}\right] = 1.10^{-4}.$$

Vadinasi, 10 cm.^{3} tirpalo švino liks $\frac{207,2 . 10^{-4}}{100} = 0,21$ mgr. Norint sumažinti šį švino kiekį 100 kartų, reikia padidinti sulfato jonų koncentracija $\left[\overset{--}{SO_4}\right]$ 100 kartų, t. y. pridėti tiek sieros rūgšties, kad jos koncentracija, išreiškiant ją grammolekulomis viename litre, būtų 1.10^{-2}. Tam pasiekti užtenka pridėti prie kalbamojo mišinio dar 2—4 lašus 2-N sieros rūgšties **).

Praktikantas turi visuomet iš anksto numatyti, koks gi maksimalinis kiekis to ar kito komponento gali iš viso būti uždaviny. Paimsime kad ir tokį pavyzdį. Sausos originalios analizuojamos substancijos iš pat pradžių paimta buvo 0,2 gramo. Prileisime dabar, kad paimtosios sausos originalios substancijos didesnę dalį — beveik visą — sudaro švino oksidas - PbO. Iš to eina, kad švino oksido gali būti čia iki $0,5 . \frac{0,2}{207,2+16} = \frac{1}{2230} = 0.00045$ gramekvivalento; vadinasi, jei mes analizuojamąją substanciją ištirpinsime azoto rūgšty, tai švino nitrato turėsime taip pat 0,00045 gramakvivalento. Tokiam kiekiui švino druskos nusodinti ***) reikalinga 0,45 cm.^{3} 1-N sieros rūgšties ar kito kurio sulfato. O paėmę arti 0,6 cm.^{3} ****) 1-N sieros rūgšties ar kito kurio sulfato turėsime visai pakankamą reagento perteklių, beveik visam švinui išskirti.

Paimtasis pavyzdys vaizdžiai rodo, kaip maža, palyginti, reikia pavartoti reagento net tuo atveju, jei originalioj analizuojamoj substancijoj būtų arti 100 % tik vienos rūšies junginio — švino oksido.

*) 10 cm.^{3} 0,1-N švino druskos tirpale yra švino 0,104 gramo.

**) 2—4 lašai sudaro apytikriai 0,1 cm.^{3}; 0,1 cm.^{3} 2-N sieros rūgšties turi 10^{-4} gramolekulos grynos sieros rūgšties. O šis sieros rūgšties kiekis, ištirpęs 10 cm.^{3} tirpalo sudaro koncentraciją. 1.10^{-2}, išreiškiant ją gramolekulomis viename litre.

***) Nusodinimo reakcija čia duos gerų rezultatų tik tąja sąlyga, kad visas azoto rūgšties perteklius bus išgarintas.

****) 12—24 lašus.

Čia tenka pabrėžti, kad praktikantai, iš viso, yra linkę imti reagento didelį perteklių. Iš to kyla įvairių komplikacijų: atsiranda sąlygų tirpstantiems kompleksiniams junginiams, koloidaliems tirpalams pasidaryti ir t.t. Be to, reikia iškelti dar vienas dalykas: kai yra įvestas į dirbamąjį tirpalą reagento didelis kiekis, tolesnioms operacijoms su tiriamąja substancija tenka daug daugiau darbo ir laiko padėti.

P a s t a b a.— Tam tikrais atvejais, sakysime, išskiriant hidrosulfidu-H_2S metalų sulfidus, tenka vis delto pavartoti didesni reagento kiekiai; tačiau tai reikia atlikti pridedant reagento ne iš karto, bet mažomis porcijomis.

§ **77. Nuosėdų paruošimas.**— Vykdant nusodinimo operaciją, svarbu yra gauti tokios nuosėdos, kurios lengva būtų dekantuoti ir filtruoti.

Tinkamoms nuosėdoms paruošti labai dažnai naudinga yra po to, kai pridėta reagento, gerai purtinti visas dirbamas mišinys ar laikyti jis ilgesnį laiką virimo temperatūroj.

Purtinant dirbamąjį mišinį, gali pasidaryti didesnių kokštų: mažos dalelės amorfinių nuosėdų gali čia susiburti į didesnius gabalus.

Antra vertus, purtinant mišinį, greičiau pranyksta maži kristalai ir jų vietoj atsiranda stambesnių. Ypatingą reikšmę čia turi aukšta temperatūra: ji gali žymiai pagreitinti mažų kristalų pranykimo procesą. Suprantamas dalykas, kad virinimas šiuo atžvilgiu yra ypač naudingas, kadangi čia veikia kartu ir aukšta temperatūra, ir mechaniškas maišymas*).

---

*) Vienos ir tos pačios substancijos nuosėdų kristalai nusodinimo metu yra nevienodo didumo: tie kristalai, kurie pasidarė ūmai, bendrai imant, yra smulkesni. Iš lėto atsiradę stambesni kristalai turi tendencijos augti smulkesnių sąskaiton. Patogioms sąlygoms esant, didesnieji kristalai gali žymiai išaugti. Čia pravartu pastebėti, kad kristalų tirpingumas pareina ir nuo jų didumo: maži kristalai turi didesnį tirpingumą, negu dideli. Todel tirpalas, būdamas prisotintas mažų kristalų atžvilgiu, gali būti žymiai persotintas didelių kristalų atžvilgiu; taigi, esant tirpalui ir, be to, dar dideliems ir mažiems kristalams drauge (ypač kai kristalų dydžio atžvilgiu skirtumas yra žymus), visa tokia sistema nebus pusiausviroj: didesnieji kristalai nuolat augs, o mažesnieji — tirps. Pigu suprasti, kad juo aukštesnė temperatūra, juo smarkiau mišinys purtinamas ir maišomas, tuo greičiau bus išlygintas kristalų kalbamas skirtumas dydžio atžvilgiu.

Vartojant ar purtinimą, ar šildymą, destis kokia nuosėdų rūšis, galima galų gale paruošti tokios nuosėdos, kad jau pigu bus jos dekantuoti ir filtruoti*).

Ypačiai daug keblumų gali susidaryt, kai nuosėdose substancijos dalelių susmulkinimo laipsnis yra didelis, būtent, kai dalelių diametras yra 0,5μ—0,001μ ribose. Pasirodo, kad, esant tokiam susmulkinimo laipsniui, susidariusi nusodinimo metu dvifazė sistema (skystimas ir kietos substancijos dalelės) sunkiai duodasi perskiriama į savo komponentus: kietos substancijos dalelės lengvai pereina per filtruojamąjį popierį; jos taip pat nesiduoda dekantuojamos, kadangi jos lieka kyboti skystime. Tokiais atvejais kalbama, kad turima koloidų. Koloidų dalelėms padidinti ir, bendrai imant, koloidams koaguliuoti, tenka pavartoti tam tikros priemonės. Dažniausiai pasinaudojama elektrolitų koaguliuojamuoju veikimu. Taip, antai, suleidžiant arseniko(III)oksido - As_2O_3 tirpalą su H_2S - vandeniu, pasidaro arseniko(III)sulfidas - As_2S_3; tačiau jokių nuosėdų čia negalima pastebėti, tik tirpalas įgauna geltonos spalvos. Jeigu dabar šį tirpalą peveiksime druskos rūgštimi ar kokio kito chlorido tirpalu, tuojau atsiranda arseniko(III) sulfido - As_2S_3 geltonos nuosėdos. Kartais, koloidams koaguliuoti, koloidaliems tirpalams suardyti tenka vartoti ir elektrolitų, ir temperatūros sujungtas poveikis. Taip, antai, kai silicio rūgštis išskiriama iš silikatų, ji dalinai lieka skystime hidrozolio pavidalu; tik pakartotinai garinant mišinį su druskos rūgštimi ir paskui laikant sausas liekanas temperatūroj 100^0—120^0 C ilgesnį laiką, visa silicio rūgštis virsta netirpia substancija, kuri jau duodasi filtruojama.

DEKANTAVIMAS IR FILTRAVIMAS.

§ 78. Dekantavimas ir filtravimas yra svarbiausieji analitinės praktikos metodai skystimams atskirti nuo pasidariusių nuosėdų.

*) Paprasto filtruojamojo popierio akelių diametras yra 1—3 μ; pigu suprasti, kad, kai nuosėdų gabalėliai turi mažesnį diametrą, jie gali eiti kiaurai

Atlikdami dekantavimo operaciją, iš pradžių leidžia nuosėdoms gerai nusistoti*) ant indo dugno ir paskui atsargiai nupila šalin skaidrų skystimą, indą paversdami, arba išima skystimą iš indo pipete, sifonu. Jei būtų reikalo išplauti nudekantuotos nuosėdos, tai suplaka jas su vandeniu (event. su kitu plaunamuoju skystimu) ir leidžia nuosėdoms nusistoti; paskui nupila skaidrų skystimą ir vėl kartoja plovimą.

Atlikdami filtravimo operaciją, pila nuosėdų ir skystimo mišinį ant tam tikro koringo sluoksnio: ant neklijuoto popierio, koringos porcelenos, sukepusių stiklo miltelių, asbesto, filtruojamos membranos ir t.t. Filtruojamas sluoksnis neturi praleisti kietos substancijos gabalelių, per jį turi pereiti tik skystimas—filtratas.

Labai dažnai dekantavimo ir filtravimo operacijas sujungia tokiu būdu, kad iš pradžių skystimą dekantuoja ant filtro, o paskui plauna nuosėdas pačiame inde (mėgintuvėly, stiklinėj), plaunamąjį skystimą vėl nupila per filtrą ir, pagaliau, tik po to perkelia visas nuosėdas ant filtro. Taip vykdoma atskyrimo operacija dažnai duoda geresnių rezultatų tąja prasme, kad nuosėdų išplovimas gali būti čia atliktas ir greičiau, ir tobuliau.

§ 79. Filtruojamosios priemonės.— Filtravimo operacijoms dažniausiai vartojamas popierinis filtras. Jam paruošti iš filtruojamojo popierio iškerpamas kvadratas, kurio ilgumas turi būti 1—2 cm. mažesnis už dvigubą koštuvėlio konaus šoną. Kalbamas kvadratas sulankstomas du kartu (žiūr. Fig. 5); pasidaro keturi kvadratiniai laukai, nuo kurių dar nukerpami laisvi kampai pagal liniją e, kad liktų apskritimo kvadrantai. Taip paruoštą popierį išklosto dabar tokiu būdu, kad pasidarytų

---

*) Ypač gerai nusistoja nuosėdos, kai mišinys centrifuguojamas. Bendrai, centrifugavimas sutaupo nepaprastai daug laiko, kai daroma operacija nuosėdoms nuo tirpalo atskirti. Taigi, patartina vartoti ši priemonė visais tais atvejais, kur filtravimas eina sunkiai. Tinkamai vartojant centrifugavimą, dažnai galima visai apsieiti be filtravimo; reikia tik centrifugavimo operacija pakartoti keletą sykių, nupilant kiekvieną sykį skystimą ir pridedant naujas gryno vandens, event. kito plaunamojo skystimo, porcijas.

konus, kurio viename šone būtų vienas popierio sluoksnis, o antrame konaus šone — trilypis popierio sluoksnis. Įdėję kalbamąjį popierinį konų sausais pirštais į sausą koštuvėlį, įspaudžia jį giliai ir daboja, kad

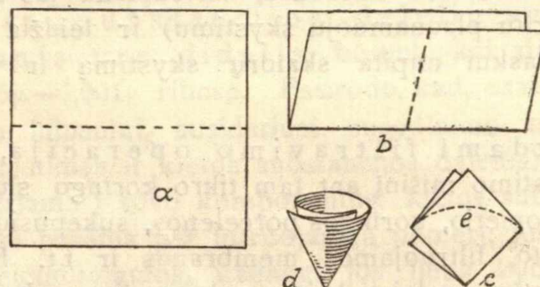


Fig. 5.

popieris visur būtų gerai prisiglaudęs prie stiklo, kad nebūtų jokių pūslelių, arba tuščių protarpių tarp popierio ir stiklo, ypač viršutinėj pusėj; jei tai nepavyktų, filtrą išima ir paruošia naują filtrą*). Gerai pritaikinto prie koštuvėlio filtro smaigalys (viršūnė) turi įeit į koštuvėlio vamzdelį, o filtro kraštai turi gulėti 5 — 10 mm. žemiau, kaip koštuvėlio kraštai. Ir koštuvėlį, ir filtrą parenka tokio dydžio, kad nuosėdos užimtų ne daugiau, kaip pusę filtro.

Filtrams paruošti vartoja geros firmos filtruojamąjį popierį. Paprastiems reikalams tinka firmos Carl Schleicher & Schüll, Düren Nr. 597, o turint smulkesnių nuosėdų — Nr. 598**). Esant reikalui filtruoti koncentruotos rūgštys, šarmai ir kiti gailūs skystimai, tenka vartoti užgrūdyti filtrai, sakysime, Schleicher & Schüll Nr. 575, tik čia filtravimas užtrunka ilgiau.

Jeigu filtrato pirmos porcijos vis delto būtų drumstos, reikia jos dar kartą pilti ant filtro: popierio akelės su laiku

*) Kartais atsitinka, kad koštuvėlio konaus kampas prie viršūnės yra mažesnis ar didesnis kaip 60°; prie tokio koštuvėlio tinkamai pritaikinti filtras yra daug sunkiau; todel, renkantis koštuvėlį, reikia patikrinti kalbamojo kampo didumas.

**) Storesnio popierio vietoj galima vartoti ir plonesnis, tik tuomet, smulkioms nuosėdoms esant, reikia paimti sudėtu drauge du filtru.

užanka, nes užsikemša nuosėdomis, todel pagaliau jau nebepraleidžia substancijos smulkių gabalėlių*).

Svarbu, pagaliau, pažymėti, kad pradedant pačią filtravimo operaciją, t. y. prieš pilant filtruojamąjį mišinį ant filtro, filtras turi būti sušlapintas vandeniu, jei reikia filtruoti vandeninis tirpalas, ir alkoholiu ar eteru, jei—alkoholinis ar eterinis tirpalas.

Patartina vartoti ypatingos formos koštuvėlis (Fig. 6): jame konaus viršūnė yra smailesnė, vedamasis vamzdelis čia yra gana ilgas (pageidaujama, kad pradžioj būtų susiaurintas) ir baigiasi skersai, bet ne įžulniai nupiautu galu. Toksai koštuvėlis filtruoja 4 — 5 kartus greičiau, kaip paprastai vartojami; reikia tik, kad pats koštuvėlis, o ypač jo vedamasis vamzdelis, būtų stropiausiai išvalytas nuo riebalų pėdsakų (chromo rūgšties mišiniu).

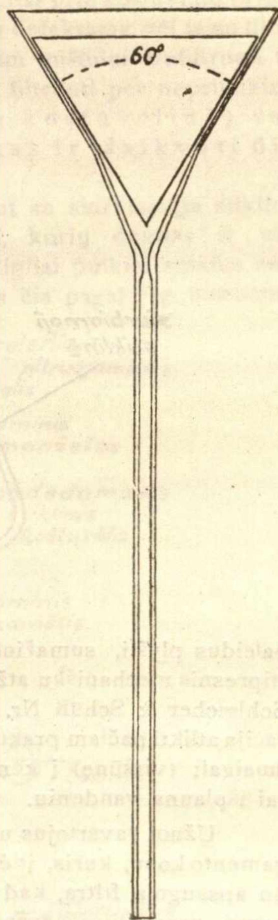


Fig. 6.

Pastaba.— Atliekant filtravimo operacijas, reikia visuomet turėti galvoj, kad karštas skystimas duodasi filtruojamas daug greičiau, kaip šaltas, todel visur, kur tik galima, fitruotini karšti mišiniai. Kai kada, sakysime, kai atskiriamosios nuosėdos gali ištirpti karštame skystime, vis delto tenka filtruoti šalti mišiniai.

§ 80. Pagreitintas filtravimas.— Kai kurių sulfidų bei hidroksidų (ypač alavo rūgšties) filtravimas dažnai užtrunka labai ilgai.

---

*) Kai tenka atlikti ypačiai atsakingi kokybinio analizio darbai, reikia dar turėti galvoj, kad iš filtruojamojo popierio turi būti pašalinti kalcio, geležies, silicio junginių net ir pėdsakai; tam tikslui popieris reikia gerai išplauti druskos rūgštimi - HCl ir paskui hidrofluoridu - HF; ypač svarbu čia yra atsipalaiduoti nuo kalcio (plaunant popierį druskos rūgštimi). Firmos Schleicher & Schüll filtruojamas popieris Nr. 589^2 (paprastoms nuosėdoms) ir 589^3 (labai smulkioms nuosėdoms) yra gerai išvalytas nuo visų kenksmingų mineralinių priemaišų.

Filtravimui pagreitinti tokiais atvejais naudinga vartoti siurbiamoji stiklinė, vadinasi, filtruoti sumažintame slėgime.

Pagreitintam filtravimui atlikti aparatas gali būti sudarytas pagal Fig. 7. Kadangi vartojamas čia popierinis filtras lengvai gali siurblį

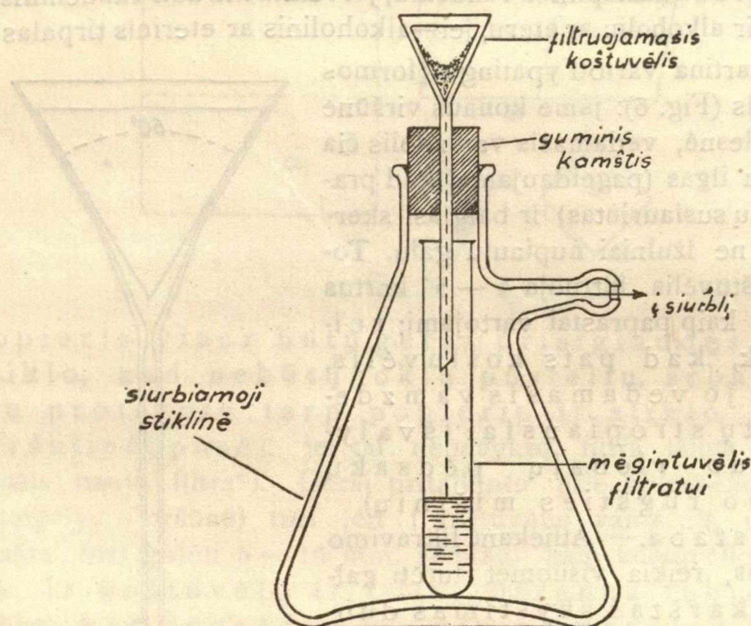


Fig. 7.

paleidus plyšti, sumažinto slėgimo paveiktas, tai čia yra reikalo paimti stipresnis mechanišku atžvilgiu filtras. Šiam tikslui gerai tinka čia firmos Schleicher & Schüll Nr. 575. Tokio filtro nėsant, tenka užgrūdymo operacija atlikti pačiam praktikantui; šiuo reikalu paneria trumpam laikui filtro smaigalį (viršūnę) į konc. azoto rūgštį (pal.svorio 1,42) ir paskui gerai išplauna vandeniu.

Užuot pavartojus užgrūdytą filtrą galima pasinaudoti platinos ar pergamento konu, kuris, įdėtas į koštuvėlį,palaiko filtro viršūnę ir tokiu būdu apsaugoja filtrą, kad nenutrūktų. Kalbamam konui paruošti, iškarpo iš pergamento, event. platinos skardelės, gabalą 3×2,5 cm.²; šiame gabale praduria netoli nuo vidurio skylutę ir perpiauna plokštelę nuo krašto iki skylutės, kaip tai parodyta Fig. 8; palaidus kampus nukerpa.

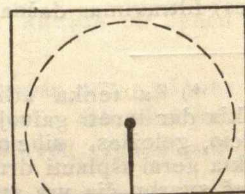


Fig. 8.

Taip paruoštą plokštelę suriečia tokiu būdu, kad susidarytų koštuvėliui atatinkamas konus, įdeda jį į koštuvėlį ir paskui deda ant jo popierinį filtrą, kaip paprastai.

Reikia tačiau pabrėžti, kad popierinio filtro veikimas, kai dirbama su siurbiamąja stikline, duoda neblogų rezultatų tik tuomet, kai filtro popieris bus glaudžiausiai prispaustas prie koštuvėlio. Todel, prieš atliekant filtravimą, reikia iš pradžių pritaikinti sausas filtras prie koštuvėlio kiek galima dailiau, paskiau sušlapinti vandeniu ir gerai apspaudinti pirštais iš visų pusių, kad nepasiliktų jokių protarpių bei pūslių tarp popierio ir stiklo; ypatingo dėmėsio reikalauja čia filtro viršutiniai kraštai. Kai filtras jau pritaikintas prie koštuvėlio, pripila visą filtrą vandens, paleidžia siurblį ir, atsiradus defektams, vėl taiso filtrą.

Bendrai, filtras galima pavartoti tiriamam mišiniui nufiltruoti tik tuomet, kai jis bus gerai išbandytas; o pradėti filtruoti per nepritaikintą prie koštuvėlio filtrą, dargi esant blogam koštuvėliui*), reiškia tik sugaišinti bergždžiai laikas ir išaikvoti dirbamoji substancija.

§ 81. Filtruojamieji tigliai. — Filtruojant su siurbiamąja stikline, gerų rezultatų gali duoti porceleniniai tigliai, kurių dugnas ir visa apatinė dalis yra koringi ir be palivos. Tokie tigliai puikiai sulaiko nuosėdų gabalėlius. Filtravimo aparatas sudaromas čia pagal Fig. 9 schemą.

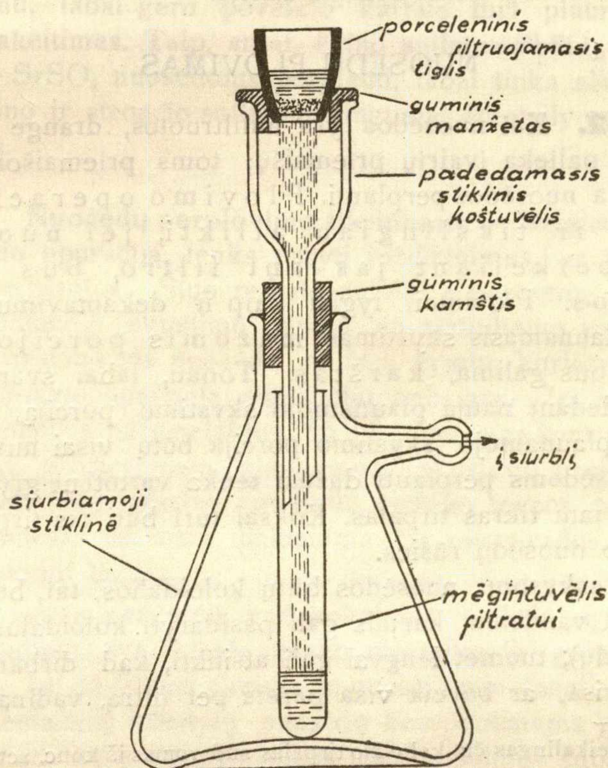


Fig. 9.

*) Kai koštuvėlio konaus kampas nelygus 60°.

Dirbant su aukštos dispersijos sistemomis, kai koloidalių nuosėdų dalelės yra ypačiai mažos ir lengvai pereina ir per popierį, ir per koringos porcelenos sluoksnį, tenka pavartoti ultrafiltruojamieji Bechhold-König'o porceleninai tigliai; jų dugnas ir visa apatinė dalis yra koringos porcelenos ir duodasi užtraukiami kolodžio plėvele, kuri ir vaidina ultrafiltro rolę.

Ultrafiltruojamam tigliui paruošti, sausas Bechhold-König'o koringos porcelenos tiglis pripilamas atatinkamo kolodžio tirpalo*), kuris, ilgai netrukus, išpilamas iš tiglio į atsarginį indą, o pats tiglis paneriamas į vandenį: vandens poveikiu tiglio koringos porcelenos akelėse kolodžio tirpalas koaguliuojasi, sudarydamas kolodžio membranas-plėveles. Taip paruoštą tiglį, kuris dabar tikrai gali būti, pavadintas ultrafiltruojamas, pritaikina prie siurbamosios stiklinės ir plauna, siurbliui veikiant, vandeniu, paskui amoniaku ir pagaliau vėl vandeniu; po to į tiglį galima pilti ir dirbamojo mišinio.

Pastaba. — Bechhold-König'o tigliai dažnai tinka ir be kolodžio sluoksnio, kai reikia filtruoti įvairios gleivėtos nuosėdos (geležies hidroksidas, aliuminio hidroksidas, metalų sulfidai); bendrai imant, jie puikiai sulaiko ir labai mažas nuosėdų daleles.

NUOSĖDŲ PLOVIMAS.

§ 82. Kai nuosėdos yra nufiltruotos, drauge su jomis vis delto palieka įvairių priemaišų; toms priemaišoms pašalinti tenka nuosėdos perplauti. Plovimo operacija bus pigiau ir tikslingiau atlikti, jei nuosėdos, prieš perkeliant jas ant filtro, bus dekantuojamos. Plovimui, lygiai kaip ir dekantavimui, reikia vartoti plaunamasis skystimas mažomis porcijomis ir, kur tik bus galima, karštas. Toliau, labai svarbu, kad, prieš pridedant naują plaunamojo skystimo porciją, anksčiau paimtoji plaunamojo skystimo porcija būtų visai nuvarvėjusi.

Nuosėdoms perplauti dažnai tenka vartoti ne grynas vanduo, bet tam tikras tirpalas. Koksai turi būti tas tirpalas, pareina nuo nuosėdų rūšies.

Jei, sakysime, nuosėdos būtų koloidalios, tai, beplaunant jas grynu vandeniu, kartais gali pasidaryti koloidalus tirpalas (iš nuosėdų); tuomet lengvai gali atsitikti, kad dirbamoji substancija visa, ar beveik visa pereis per filtrą, vadinasi, nuso-

*) Reikalingas čia kolodžio tirpalas sudaromas iš konc. acto rūgšties, kurioj ištirpinta 10% kolodžio ir 2,5% potašo. Jei norima pagaminti filtras, kuris filtruotų greičiau, konc. acto rūgšties imama daugiau; tik tuomet labai mažų koloidalių nuosėdų dalelės nebebus jau filtro sulaikomos.

dinimo ir filtravimo darbas liks bergždžias. Tam išvengti, plaudami koloidalias nuosėdas, vartoja ne gryną vandenį, bet elektrolitų (amonio acetato - $[NH_4]C_2H_3O_2$, amonio nitrato - $[NH_4]NO_3$ ir kitų) tirpalus; kalbamųjų reagentų poveikiu koloidai lieka koaguliuoti.

Toliau, atliekant plovimo operaciją, tenka atsiževlgti į tai, kad vadinamųjų netirpių nuosėdų daugelis vis delto šiek tiek tirpsta plaunamame skystime; todel, plaunant nuosėdas ant filtro, prie plaunamojo skystimo reikia pridėti tokios substancijos, kuri mažintų nuosėdomis išskirtos substancijos tirpingumą. Tokio, antai, švino sulfato - $PbSO_4$ nuosėdoms perplauti gerai tinka praskiestoji sieros rūgštis; ir iš tikrųjų: iš tirpingumo sandaugos dėsnio juk eina, kad tirpale turi likti visai maža švino jonų - $\overset{++}{Pb}$, jei čia būtų sulfato jonų - $\overset{--}{SO_4}$ nedidelis perteklius (žiūr. § 76).

Pagaliau, labai gero poveikio kartais turi plaunamojo skystimo pakeitimas. Taip, antai, švino sulfato - $PbSO_4$, stroncio sulfato - $SrSO_4$ nuosėdoms perplauti, labai tinka alkoholis, kadangi švino ir stroncio sulfatų tirpingumas alkoholy yra ypačiai menkas.

§ 83. Nuosėdų perplovimo tikrinimas. — Baigiant nuosėdų plovimo operaciją, tenka daryti patikrinimas, ar jos pakankamai perplautos. Šiuo reikalu suleidžia paskutinę nuvarvėjusio plaunamojo skystimo porciją su atatinkamu reagentu ir tiria, ar neatsiranda nuosėdų ar kitų žymių, kurios galėtų rodyti perplovimo operaciją esant dar nebaigtą. Jei pašalintinosios priemaišos būtų nelakios, tai plovimo eigą kontroliuoja šitokiu būdu: nuvarvėjusio plaunamojo skystimo paskutinės porcijos keletą lašų išgarina ant tiglio viršelio (event. ant platinos plokštelės); sausoms liekanoms čia neatsiradus, laiko perplovimą esant baigtą.

Reikia tačiau pažymėti, kad kokybinio analizio eigoj toli gražu nevisuomet yra reikalo plauti nuosėdos iki galo. Tik tais atvejais, kai užsilikusi drauge su nuosėdomis pašalinė substancija (priemaišos) kliudytų nuosėdų komponentams pažinti, ar kai nuosėdos būtų adsorbavusios tiek pašalinės substancijos, kad jos visai maža tepatektų į filtratą, nuosėdų perplovimo operacija iš tikrųjų reikia stropiai vesti kiek galima iki galo.

Pastabos. — (i) Ir nusodinimo, ir plovimo operacijos dažnai bus atliktos daug tikslingiau, jei gerai nudekantuotos nuosėdos bus ištirpintos ir, paskui, ištirpusi substancija vėl nusodinta. Taip reikia elgtis su nuosėdomis, kurios gali turėti labai didelės adsorpcijos galios*).

(ii) Pati plovimo operacija turi būti atlikta vienu žygiu, be pertraukos. Ypač tai reikia turėti galvoj, kai dirbama su metalų sulfidais. Tokiais atvejais, kai del svarbių priežaščių teko pertraukti plovimo operacija ilgesniam laikui, nuosėdos reikia ištirpinti ir paskui vėl atlikti nusodinimo, filtravimo ir plovimo operacijos.

§ 84. NUOSĖDŲ TIRPINIMAS. — Paleidžiant nuosėdas į tolesnį darbą, beveik visuomet tenka jos tirpinti. Tirpinimo operacija galima atlikti čia įvairiais būdais.

(i) Pila tirpiklį tiesiog ant filtro; nuvarvėjusį skystimą surenka ir vėl pila ant filtro; tai kartojama keletą sykių, jei tik norima mažu tirpiklio kiekiu ištirpinti kiek galima daugiau nuosėdų. Toksai metodas vartotinas, kai turima labai maža nuosėdų, ar kai nuosėdos (visos ar tik vienas jų komponentas) lengvai ištirpsta tirpiklio poveikiu.

(ii) Ištiesia filtrą (popierinį) su nuosėdomis ant delno ir deda jį į sausą lėkštelę tokiu būdu, kad nuosėdos tiesiog paliestų lėkštelę; dabar prispaudžia sausą filtruojamąjį popierį prie drėgno filtro popierio ir truputį taip palaiko. Nuosėdos tuomet prilimpa prie lėkštelės, ir filtro popieris gali būti nutrauktas nuo nuosėdų; atskirtas tokiu būdu nuo filtro popierio nuosėdas veikia atatinkamu tirpikliu lėkštelėj.

(iii) Ištiesia filtrą (popierinį) su nuosėdomis ant laikrodžio stiklo ir nukrapšto nuosėdas mentele; nuosėdų liekanas nuplauna nuo filtro į lėkštelę smailia vandens srove ir paskui veikia atatinkamu tirpikliu.

*) Chromo hidroksidas - $Cr(OH)_3$, sakysime, turi tokios adsorpcijos galios cinko junginių (cinkatų, cinko hidroksido, cinko kompleksinių druskų) atžvilgiu, kad, esant bent kiek didesniems chromo kiekiams, beveik visas cinkas lieka drauge su chromo hidroksido nuosėdomis, kai chromo ir cinko druskų mišinys bus paveiktas amoniako ar šarmų (karštų). Tik pakartojus daug sykių pakaitomis nusodinimo ir tirpimo operacijas, galima šiek tiek atskirti cinkas nuo chromo.

Pastaba.— Jei, nuplaunant nuo filtro nuosėdas, reikėtų pavartoti daug vandens, tai prieš paveiksiant nuosėdas tirpikliu, pirma reikia nugarinti skystimas; tai daroma ypač tuo atveju, jei tirpiklis gali paveikti nuosėdas tik būdamas koncentruotas.

(iv) Jei filtravimo operacijai buvo pavartotas koringas porceleninis (event. stiklinis) tiglis, tai iš pradžių daroma pastangų ištirpinti nuosėdos ant filtro, filtruojamam tigliui dar stovint ant siurbiamosios stiklinės, o likusias tigly nuosėdas perkelia į lėkštelę ir tenai veikia atatinkamu tirpikliu.

Pastaba.— Dirbant su koringos porcelenos tigliu, reikia turėti galvoj, kad jis negalima kaitinti tiesiog ant liepsnos, jei būtų drėgnas, ar turėtų dar drėgnų nuosėdų.

(v) Kartais, kai nuosėdų yra labai maža, perkelia nuosėdas drauge su filtru (popieriniu) į lėkštelę ir tenai veikia jas atatinkamu tirpikliu. Šis būdas visai netinka, jei iš tiriamosios substancijos vėliau reikės išskirti metalų hidroksidai, event. sulfidai: filtro medžiagos organiniai junginiai trukdys čia nusodinimą.

IV. DALIS.

METALŲ ANALIZIS.

§ 85. Elementarinio kokybinio analizio ribose paprastai turima šitokie metalai:

Ag, Al, As, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Li, Mg, Mn, Na, $[NH_4]$ *), Ni, Pb, Sb, Sn, Sr, Zn ir kartais dar Au.

Be sakytųjų „paprastų" metalų, analitikui gana dažnai tenka turėti reikalo ir su vadinamais „retais" metalais **), kaip antai: Be, Ce, Mo, Pt, Se, Te, Ti, U, V, W, Zr ir t. t., tačiau „retųjų" elementų analizio eiga yra gana komplikuota ir prieinama praktikantui tik po to, kai jau įgytas tam tikras prityrimas „paprastų" elementų srity.

§ 86. Sistemingo analizio tikslais anksčiau sakytieji metalai (paprastieji) suskirstomi į atatinkamas grupes. Suskirstymo schema čia sudaroma imant pagrindan reakcijų su reagentais: HCl, H_2S, $[NH_4]_2S$, $[NH_4]_2CO_3$ išdavas.

I. DRUSKOS RUGŠTIES - HCl VEIKIMAS. — Gali pasidaryti metalų chloridai; jie lieka čia tirpale. Išimtį sudaro AgCl, Hg_2Cl_2, $PbCl_2$, kurie šioj reakcijoj išeina nuosėdomis ($PbCl_2$ tik dalinai).

Pastaba. — Sakytai reakcijai netinka konc. HCl, nes konc. HCl poveikiu eina nuosėdomis tokie, antai, chloridai: $BaCl_2$, NaCl ir t. t.; antra vertus, konc.HCl lengvai tirpina švino chloridą-$PbCl_2$ ir net sidabro chloridą-AgCl.

---

*) Radikalas $[NH_4]$ vaidina druskose metalo rolę, todel jis nagrinėjamas drauge su metalais.

**) Elementų suskirstymas į „paprastuosius" ir „retuosius" nėra labai tikslus: kai kurie „retų" elementų (Mo, W) yra daug svarbesni praktikoj už tokius paprastuosius, kaip, antai: Cd, Sr; antra vertus, toksai „retas" elementas, kaip antai Ti, pasitaiko gamtoj dažniau, kaip tūlas „paprastas" elementas.

II. HIDROSULFIDO - H_2S*) VEIKIMAS.— Jei tirpalas buvo rūgštus, gali pasidaryti sulfidų nuosėdos šių metalų:

a) Ag, Hg(I)**), Pb;

b) As, Bi, Cd, Cu, Hg(II), Pb, Sb, Sn, Au.

III. AMONIO SULFIDO - $[NH_4]_2S$ VEIKIMAS.— (i) Gali pasidaryti sulfidų nuosėdos šių metalų:

a) Ag, Hg(I)**), Pb;

b) Bi, Cd, Cu, Hg(II), Pb, Au, (Sb, Sn);

c) Co, Fe, Mn, Ni, Zn.

(ii) Gali pasidaryti hidroksidų nuosėdos šių metalų: Al, Cr.

Pastaba.— Paminėtų eilutėj b) metalų Sb, Sn sulfidai (Sb_2S_3, Sb_2S_5, SnS_2) ištirpsta net nedidelio amonio sulfido pertekliaus poveikiu, o arseniko sulfidas - As_2S_3 net visai neišsiskiria čia nuosėdomis.

IV. AMONIO KARBONATO - $[NH_4]_2CO_3$ VEIKIMAS.— Gali pasidaryti oksidruskių, hidroksidų, karbonatų ir kitos rūšies nuosėdos šių metalų:

a) Hg(I), Pb;

b) Bi, Hg(II), Pb, Sb, Sn, Au;

c) Al, Cr, Fe, Mn;

d) Ba, Ca, Sr.

Pastaba.— Tik kationai — K^+, Li^+, Mg^{++}, Na^+, $[NH_4]^+$ nesiduoda išskiriami į nuosėdas, nė vieno anksčiau sakytų reagentų (HCl, H_2S, $[NH_4]_2S$, $[NH_4]_2CO_3$) veikiami.

§ 87. ANALITINĖS GRUPĖS. — Iš to, kas anksčiau pasakyta, eina, kad visi vadinamieji „paprasti" metalai galima suskirstyti į tokias analitines grupes.

Pirmoji grupė: Ag, Hg(I), Pb; tik šių metalų chloridai eina nuosėdomis, kai bus paveikta druskos rūgštimi - HCl.

Antroji grupė: As, Bi, Cd, Cu, Hg(II), Pb, Sb, Sn, Au; tik šių metalų sulfidai eina nuosėdomis, kai, atskyrus pirmosios grupės metalus, bus paveikta hidrosulfidu - H_2S (rūgščiame tarpe).

Trečioji grupė: Al, Co, Cr, Fe, Mn, Ni, Zn; tik šių metalų sulfidai ir hidroksidai eina nuosėdomis, kai, atskyrus pirmos ir antros grupių metalus, bus paveikta amonio sulfidu - $[NH_4]_2S$.

*) Rašybai suprastinti kartais vietoj žodžio: „dihidrosulfidas" vartojama: „hidrosulfidas".

**) Veikiant sulfidais monovalenčio gyvsidabrio - Hg(I) druskas, pasidaro Hg ir HgS mišinys.

Ketvirtoji grupė: Ba, Ca, Sr; tik šių metalų karbonatai eina nuosėdomis, kai, atskyrus pirmos, antros ir trečios grupių metalus, bus paveikta amonio karbonatu - $[NH_4]_2CO_3$.

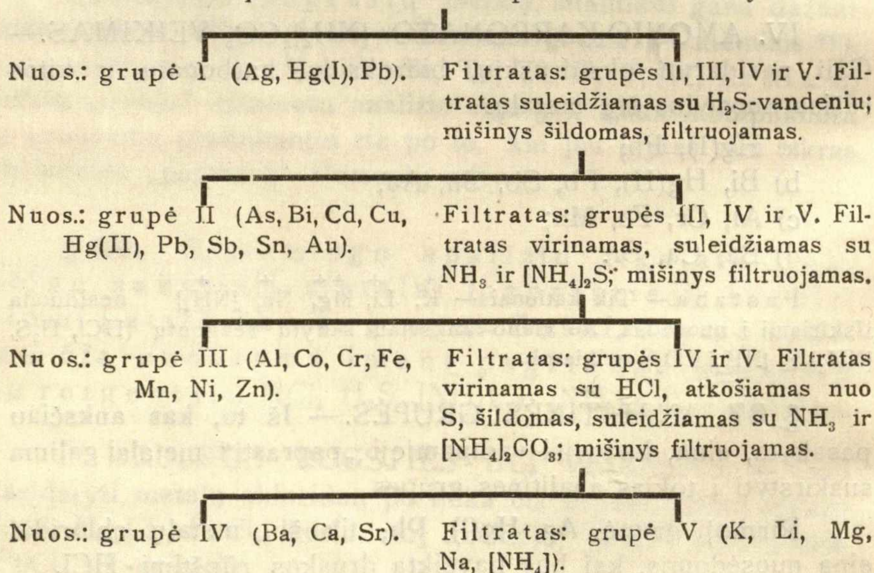
Penktoji grupė: K, Li, Mg, Na, $[NH_4]$; nė vienas ankščiau sakytų reagentų nedaro čia nuosėdų.

Tokiu būdu, pirmos grupės bendras reagentas yra prask. HCl, antros grupės — H_2S, trečios grupės — $[NH_4]_2S$, ketvirtos grupės — $[NH_4]_2CO_3$.

P a s t a b a.— Kartais pirmoji analitinė grupė vadinama HCl-grupė, antroji—H_2S-grupė, trečioji—$[NH_4]_2S$-grupė ir ketvirtoji—$[NH_4]_2CO_3$-grupė

Praktikoj suskirstymas vykdomas pagal tokią schemą.

Tiriamasis tirpalas suleidžiamas su prask. HCl ir filtruojamas.



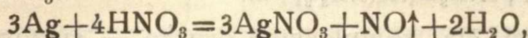
PIRMOJI GRUPĖ — SIDABRAS - Ag, MONOVALENTIS GYVSIDABRIS - Hg(I), ŠVINAS - Pb.

§ 88. P i r m o s a n a l i t i n ė s g r u p ė s m e t a l ų j o n a i — $\overset{+}{Ag}$, $\overset{++}{Hg_2}$, $\overset{++}{Pb}$ — pasižymi tuo, kad jie dedasi su chlorido jonais - $\overset{-}{Cl}$, sudarydami netirpius chloridus: AgCl, Hg_2Cl_2, $PbCl_2$. Tokiu būdu druskos rūgštis - HCl yra čia grupės reagentas, kadangi visų kitų analitinių grupių kationai ne-

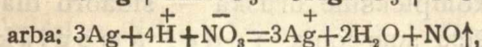
siduoda druskos rūgšties - HCl nusodinami. Reikia pastebėti, kad vienas kalbamųjų chloridų, būtent, švino chloridas - $PbCl_2$, tirpsta ne labai blogai; todel jis, pasidaręs reakcijoj su druskos rugštimi - HCl, toli gražu ne visas išeina nuosėdomis: švino dalis lieka tirpale ir, tokiu būdu, švinas - Pb tenka dėti ir į kitą, būtent, antrą analitinę grupę.

SIDABRAS - Ag.

§ 89. Metalinis sidabras*) lengvai tirpsta azoto rūgšty - HNO_3:

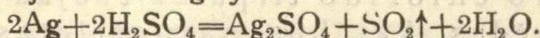


$$3Ag+4HNO_3=3AgNO_3+NO\uparrow+2H_2O,$$



arba: $3Ag+4H^{+}+NO_3^{-}=3Ag^{+}+2H_2O+NO\uparrow$,

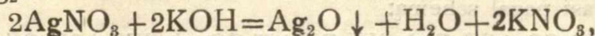
ir verdančioje sieros rūgšty:



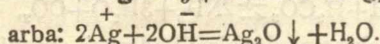
$$2Ag+2H_2SO_4=Ag_2SO_4+SO_2\uparrow+2H_2O.$$

Savo junginiuose sidabras paprastai esti monovalentis; jis sudaro sidabro joną - Ag^{+}; Ag^{+} lengvai dedasi į kompleksus: $[Ag(NH_3)_2]^{+}$, $[AgCl_2]^{-}$, $[Ag(CN)_2]^{-}$ ir t. t.

§ 90. Šarmų veikimas. — Nusodina rusvą sidabro oksidą - Ag_2O:



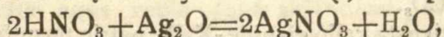
$$2AgNO_3+2KOH=Ag_2O\downarrow+H_2O+2KNO_3,$$



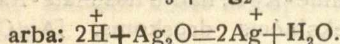
arba: $2Ag^{+}+2OH^{-}=Ag_2O\downarrow+H_2O$.

Panašiu būdu veikia ir prask. amoniakas**).

Nuosėdų savybės. — (i) Ištirpsta azoto rūgšty:

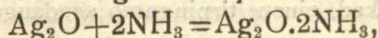


$$2HNO_3+Ag_2O=2AgNO_3+H_2O,$$

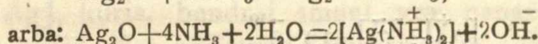


arba: $2H^{+}+Ag_2O=2Ag^{+}+H_2O$.

(ii) Labai lengvai ištirpsta amoniake:

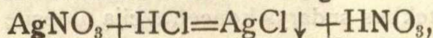


$$Ag_2O+2NH_3=Ag_2O.2NH_3,$$

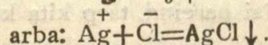


arba: $Ag_2O+4NH_3+2H_2O=2[Ag(NH_3)_2]^{+}+2OH^{-}$.

§ 91. Chloridų veikimas. — Hidrochloridas - HCl, amonio chloridas - $[NH_4]Cl$ ir bendrai chloridai išskiria baltas, varškės pavidalo sidabro chlorido - AgCl nuosėdas:



$$AgNO_3+HCl=AgCl\downarrow+HNO_3,$$



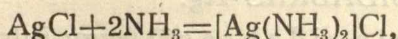
arba: $Ag^{+}+Cl^{-}=AgCl\downarrow$.

*) Pažymėtina, kad metalinis sidabras yra labai jautrus sieros ir sulfidų atžvilgiu: metalinio sidabro paviršius, kalbamųjų reagentų paveiktas, pajuosta (pasidaro Ag_2S).

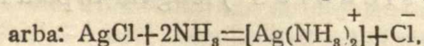
**) Norint pagaminti Ag_2O, reikia pilti praskiesto amoniako lašais, vengiant pavartoti reagento perteklių, kad ir mažiausį.

Pastaba. — Suleidžiant chloridus su sidabro druskomis, mišinys įgauna iš pradžių pieno išvaizdos del pasidariusio koloidalaus AgCl; ilgainiui, ypač purtinant ir šildant mišinį, atsiranda varškės pavidalo sakytų nuosėdų. AgCl nuosėdos yra baltos, tačiau, šviesos paveiktos, darosi tamsios.

Sidabro chlorido-AgCl tirpingumas. — Labai blogai tirpsta vandeny (žiur. § 25) ir azoto rūgšty. Gerai ištirpsta amoniake:

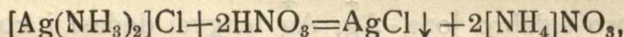


$$AgCl+2NH_3=[Ag(NH_3)_2]Cl,$$

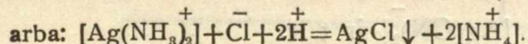


arba: $AgCl+2NH_3=[Ag(NH_3)_2]^{+}+Cl^{-}$.

Pasidariusi čia kompleksinė druska — sidabro diamino chloridas—duodasi rūgščių suardoma, todel amoniakalinis sidabro chlorido tirpalas tuojau isskiria AgCl nuosėdas, kai bus parūgštintas azoto rūgštimi:

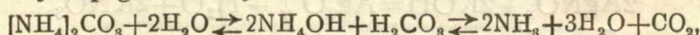


$$[Ag(NH_3)_2]Cl+2HNO_3=AgCl\downarrow+2[NH_4]NO_3,$$



arba: $[Ag(NH_3)_2]^{+}+Cl^{-}+2H^{+}=AgCl\downarrow+2[NH_4]^{+}$.

Pastaba. — i) AgCl taip pat gana lengvai tirpsta amonio karbonate - $[NH_4]_2CO_3$ *); amonio karbonatas $[NH_4]_2CO_3$ vandeniniame tirpale hidrolizuojasi pagal schemą:



$$[NH_4]_2CO_3+2H_2O\rightleftarrows 2NH_4OH+H_2CO_3\rightleftarrows 2NH_3+3H_2O+CO_2,$$

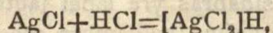
todel jis ir veikia lyg amoniako praskiestas tirpalas; vadinasi, amonio karbonatui veikiant, pasidaro tirpus sidabro diamino chloridas - $[Ag(NH_3)_2]Cl$. Be to, čia pasidaro dar kita kompleksinė druska — sidabro diamino karbonatas - $[Ag(NH_3)_2]_2CO_3$.

(ii) AgCl lengvai tirpsta kalio cianide - KCN, natrio tiosulfate - $Na_2S_2O_3$, pasidarant tokioms, antai, kompleksinėms druskoms: $[Ag(CN)_2]K$, $[Ag_2(S_2O_3)_3]Na_4$.

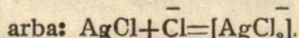
(iii) Reikia pažymėti, kad, einant tirpingumo sandaugos dėsniu:

$$[\overset{+}{Ag}].[\overset{-}{Cl}]=1,1.10^{-10},$$

sidabro chlorido tirpingumas turi nuslūgti, kai bus pridėtas chloridų (HCl, NaCl, $[NH_4]Cl$ ir t.t.) perteklius. Ir iš tikrųjų, esant sakytų chloridų mažam pertekliui, sidabro lieka tirpale nepaprastai maža (žiur. § 26). Bet, kai pridėtų chloridų perteklius sudarys koncentraciją didesnę už 0,0025-N, tai sidabro chlorido tirpingumas ima augti. Tai pareina, tarp kita ko, nuo to, kad čia pasidaro kompleksinių sidabro jonų-$[AgCl_2]^{-}$; taip, antai:



$$AgCl+HCl=[AgCl_2]H,$$



arba: $AgCl+Cl^{-}=[AgCl_2]^{-}$.

---

*) Amonio karbonatas turi būti ne labai praskiestas: 10—15%.

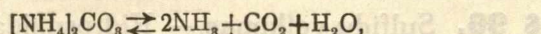
Sidabro chlorido - AgCl tirpingumas gramais viename litre druskos rūgšties - HCl.

HCl koncentracija.	20°C ištirpsta AgCl gr.	80°C ištirpsta AgCl gr.
9-N	3	—
4,6-N	0,396	1,512
2,5-N	0,063	0,433
1,7-N	0,024	0,224

Kiti chloridai — $[NH_4]Cl$, $CaCl_2$ NaCl — veikia (tirpina) sidabro chloridą dar geriau.

§ **92.** Bromidų veikimas.— Išskiria gelsvą sidabro bromidą - AgBr, kuris, bendrai imant, yra panašus į sidabro chloridą - AgCl, bet pasižymi dar mažesniu tirpingumu.

Pastaba. — (i) AgBr netirpsta praskiestam iki 0,1-N amoniake. Jis netirpsta ir amonio karbonate - $[NH_4]_2CO_3$, kadangi amonio karbonato - $[NH_4]_2CO_3$ hidrolizis:



$$[NH_4]_2CO_3 \rightleftarrows 2NH_3+CO_2+H_2O,$$

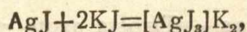
nevyksta iki galo ir tokiu būdu patiekia maža amoniako.

Tačiau sidabro bromidas, kad ir silpniau už sidabro chloridą, vis delto tirpsta amoniake; taip, antai, arti 0,16 gr. sidabro bromido ištirpsta 15-N amoniako 10 cm.³, jei bus veikiama 5 minutes 40—50°C temperatūroj.

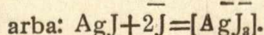
(ii) Karšta aqua regia gana sklandžiai paverčia sidabro bromidą chloridu. Karštas konc. hidroperchloratas tik pusėtinai veikia sidabro bromidą.

§ **93.** Jodidų veikimas.— Išskiria geltoną sidabro jodidą - AgJ, kuris, bendrai imant, yra panašus į sidabro bromidą - AgBr, bet pasižymi dar mažesniu tirpingumu vandeny ir amoniake (praktiškai imant, visai netirpsta).

Pastaba. — (i) AgJ gerai tirpsta kalio jodido pertekliuje:



$$AgJ+2KJ=[AgJ_3]K_2,$$



arba: $AgJ+2\bar{J}=[Ag\bar{J}_3]$.

(ii) Sidabro jodidas, karštos koncentruotos azoto rūgšties paveiktas, duodasi paverčiamas sidabro nitratu. Karšta (180°C) konc. sieros rūgštis paverčia sidabro jodidą sulfatu. Labai sklandžiai suardo sidabro jodidą karštas konc. hidroperchloratas - $HClO_4$. Aqua regia taip pat sklandžiai paverčia sidabro jodidą chloridu.

Prask. azoto rūgštis neveikia sidabro jodido

§ 94. Cianidų veikimas.— Išskiria baltą sidabro cianidą - $Ag(CN)$, kuris, bendrai imant, yra panašus į sidabro haloididus ($AgCl$, $AgBr$, AgJ), tik daugiau duodasi suardomas, konc. azoto rugšties - HNO_3 ir konc. sieros rūgšties - H_2SO_4 veikiamas.

§ 95. Sidabro haloididų, cianido, tiocianato tirpingumas miligramais viename vandens litre.

Temperatūra.	20°C.	21°C.	25°C.	100°C.
AgCl	1,5	—	2	21
AgBr	—	—	0,138	—
AgJ	—	0,0035	—	—
AgCN	0,2	—	—	—
AgCNS	—	—	0,179	—

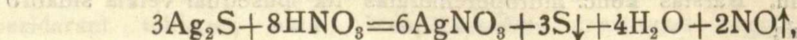
§ 96. Sulfidų veikimas.— Hidrosulfidas - H_2S ir amonio sulfidas - $[NH_4]_2S$ išskiria juodą sidabro sulfidą - Ag_2S *):

$$2AgNO_3 + H_2S = Ag_2S\downarrow + 2HNO_3,$$

arba: $2\overset{+}{Ag} + \overset{--}{S} = Ag_2S\downarrow$.

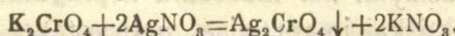
Sidabro sulfido - Ag_2S tirpingumas.— Netirpsta vandeny, ištirpsta karštoj prask. azoto rūgšty:

$$3Ag_2S + 8HNO_3 = 6AgNO_3 + 3S\downarrow + 4H_2O + 2NO\uparrow,$$


arba: $3\overset{--}{S} + 8\overset{+}{H} + 2\overset{-}{NO_3} = 3S\downarrow + 4H_2O + 2NO\uparrow$.

§ 97. Chromatų veikimas.— Išskiria neutraliame ar acto rūgšties tirpale rusvai raudoną sidabro chromatą:

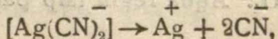
$$K_2CrO_4 + 2AgNO_3 = Ag_2CrO_4\downarrow + 2KNO_3.$$


arba: $\overset{--}{CrO_4} + 2\overset{+}{Ag} = Ag_2CrO_4\downarrow$.

Sidabro chromato tirpingumas.— Tirpsta azoto rūgšty, amoniake, bet labai blogai tetirpsta acto rūgšty.

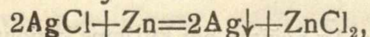
---

*) Jei sidabro tirpale būtų daug kalio cianido - KCN, tai nuosėdų nepasidaro, kadangi kompleksinis junginys - $K[Ag(CN)_2]$ yra nepaprastai patvarus; kompleksinio jono $\overset{-}{[Ag(CN)_2]}$ disociacija:

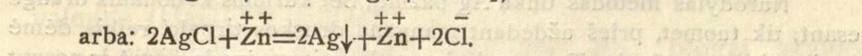

$$[Ag(CN)_2] \rightarrow \overset{+}{Ag} + 2\overset{-}{CN},$$

yra minimali.

§ 98. Palaidų metalų veikimas.— Beveik visi metalai (jų tarpe ir gyvsidabris) veikia sidabro druskas, išskirdami metalinį sidabrą; ypač gerai veikia tokie, antai, metalai: Mg, Zn, Fe. Pavyzdžiui:



$$2AgCl+Zn=2Ag\downarrow+ZnCl_2,$$

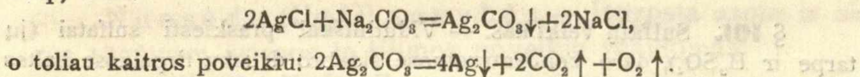


arba: $2AgCl+\overset{++}{Zn}=2Ag\downarrow+\overset{++}{Zn}+2\overset{-}{Cl}$.

Pastaba.— Sakytąja reakcija dažnai tenka naudotis, kai turima netirpios sidabro druskos: AgCl, AgBr, AgJ, AgCN, AgCNS. Šiems sidabro junginiams suardyti, suvilgina dirbamąją substanciją prask. sieros rūgštimi ir paskui deda cinko gabalėlį taip, kad jis būtų geram kontakte su dirbamąja substancija. Kuriam laikui praslinkus, visas sidabras virsta palaidu, o cinkas ištirpsta, pasidarant druskoms: $ZnCl_2$, $ZnBr_2$, ZnJ_2, $Zn(CN)_2$, $Zn(CNS)_2$.

Pažymėtina, kad netirpių sidabro haloididų virinimas su sodos tirpalu, kai reikia suardyti sidabro haloididai, neduoda gerų rezultatų: sidabro haloididai menkai tereaguoja su sodos tirpalu.

Sidabro haloididai daug lengviau duodasi suardomi, jei jie (sausi) bus lydomi su $Na_2CO_3+K_2CO_3$ mišiniu ar su šarmais - NaOH, KOH Taip, antai:



$$2AgCl+Na_2CO_3=Ag_2CO_3\downarrow+2NaCl,$$

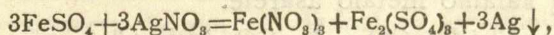
o toliau kaitros poveikiu: $2Ag_2CO_3=4Ag\downarrow+2CO_2\uparrow+O_2\uparrow$.

§ 99. Reduktorių veikimas. — Sidabro junginiai lengvai duodasi redukuojami. Tai, pavyzdžiui, įvyksta:

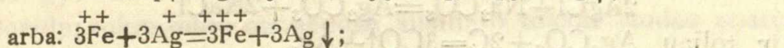
(i) kai jie bus paveikti hidroksilaminu ar hidrazinu šarmingame tarpe;

(ii) kai bus paveikti organiniais junginiais (vynuogių rūgštimi ir t. t.) amoniakaliniame tirpale; amoniako tačiau turi būti čia tik labai mažas perteklius;

(iii) kai bus paveikti geležies(II) sulfatu - $FeSO_4$ neutraliame tarpe:



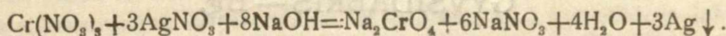
$$3FeSO_4+3AgNO_3=Fe(NO_3)_3+Fe_2(SO_4)_3+3Ag\downarrow,$$



arba: $3\overset{++}{Fe}+3\overset{+}{Ag}=3\overset{+++}{Fe}+3Ag\downarrow$;

(IV) kai bus paveikti alavo(II)chloridu - $SnCl_2$ amoniakaliniame tirpale;

(V) kai bus paveikti chromo ar mangano nitratu šarmingame tarpe; pavyzdžiui:



$$Cr(NO_3)_3+3AgNO_3+8NaOH=Na_2CrO_4+6NaNO_3+4H_2O+3Ag\downarrow.$$

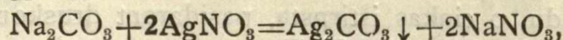
Pastaba. — Sakytomis redukcijos reakcijomis galima pasinaudoti, kai yra reikalo identifikuoti sidabras. Ypač tinka čia reakcija (V).

Reakcijai atlikti iš pradžių uždeda ant filtruojamojo popierio druskos rūgšties lašą, į dėmės centrą perkelia tiriamojo skystimo lašą, paskui vėl druskos rūgšties. Jei ant dėmės dabar būtų padėta mangano nitrato-$Mn(NO_3)_2$ ir paskui amoniako (lašais), tai, esant tiriamame tirpale sidabro, atsiranda juoda dėmė.

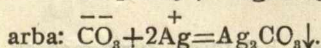
Nurodytas metodas tinka $\overset{+}{Ag}$ pažinti, bet kuriems kationams drauge esant; tik tuomet, prieš uždedant mangano druskos tirpalo, reikia dėmė suvilgyti Br_2-vandeniu. To nepadarius, gali atsirasti juoda dėmė ir nesant sidabro, nes monovalenčio gyvsidabrio druskos, reaguodamos su amoniaku, atpalaiduoja metalinį gyvsidabrį.

Reakcija išeina gana ryški, esant viename laše jau 0,004 mgr sidabro.

§ 100. Sodos veikimas.— Išskiria baltą sidabro karbonatą - Ag_2CO_3:

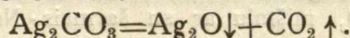


$$Na_2CO_3+2AgNO_3=Ag_2CO_3\downarrow+2NaNO_3,$$



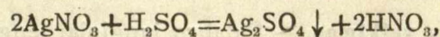
arba: $\overset{--}{CO_3}+2\overset{+}{Ag}=Ag_2CO_3\downarrow$.

Sidabro karbonatas - Ag_2CO_3 tirpsta azoto rūgšty, amoniake. Virinamas su vandeniu sidabro karbonatas virsta rusvu sidabro oksidu:

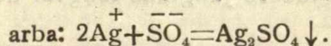


$$Ag_2CO_3=Ag_2O\downarrow+CO_2\uparrow.$$

§ 101. Sulfatų veikimas. — Vidutiniškai praskiesti sulfatai (jų tarpe ir H_2SO_4), daro koncentruotuose sidabro druskų tirpaluose baltas kristalines nuosėdas:



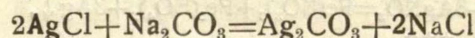
$$2AgNO_3+H_2SO_4=Ag_2SO_4\downarrow+2HNO_3,$$



arba: $2\overset{+}{Ag}+\overset{--}{SO_4}=Ag_2SO_4\downarrow$.

Nuosėdos ne labai blogai ištirpsta vandeny (8 gr viename vandens litre 17°C), dar geriau — azoto rūgšty.

§ 102. Sausi sidabro junginiai, kaitinami redukcijos liepsnoj ant anglies ar ant sodos - anglies šipulėlio, duoda baltą kalamo metalo ašarėlę:



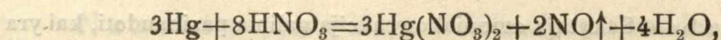
$$2AgCl+Na_2CO_3=Ag_2CO_3+2NaCl$$

ir toliau $Ag_2CO_3+2C=3CO\uparrow+Ag$.

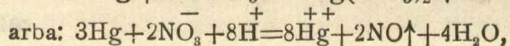
Pastaba.— Be metalo ašarėlės, atsiranda dar ant anglies silpna rusva inkrustacija.

GYVSIDABRIS — Hg.

§ 103. Metalinis gyvsidabris sklandžiai tirpsta azoto rūgšty:

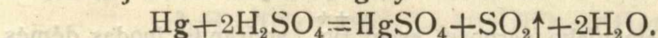


$$3Hg + 8HNO_3 = 3Hg(NO_3)_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O,$$



arba: $3Hg + 2\overset{-}{NO_3} + 8\overset{+}{H} = 3\overset{++}{Hg} + 2NO\uparrow + 4H_2O,$

ir karštoj konc. sieros rūgsty:



$$Hg + 2H_2SO_4 = HgSO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O.$$

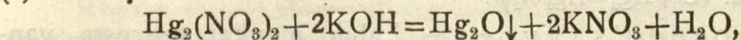
Savo junginiuose gyvsidabris būna divalentis ir monovalentis (Hg(II) ir Hg(I)).

Gyvsidabrio druskos, ypač $Hg(CN)_2$, blogai skaidosi į jonus.

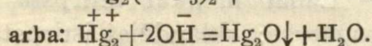
P a s t a b a.— Gyvsidabrio (II) chloridas ir kai kurie kiti gyvsidabrio junginiai, o ypačiai pats metalinis gyvsidabris yra lakios substancijos: k a i t i n a m i v i s a i i š e i n a g a r a i s; garavimo procesas, kad ir iš lėto, vyksta čia jau paprastoj temperatūroj*).

Monovalenčio gyvsidabrio - Hg(I) reakcijos.

§ 104. Šarmų veikimas.— Nusodina juodą gyvsidabrio (I) oksidą.



$$Hg_2(NO_3)_2 + 2KOH = Hg_2O\downarrow + 2KNO_3 + H_2O,$$



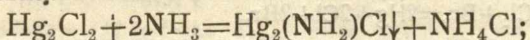
arba: $\overset{++}{Hg_2} + 2\overset{-}{OH} = Hg_2O\downarrow + H_2O.$

N u o s ė d ų (Hg_2O) s a v y b ė s.— Ištirpsta azoto ir sieros rūgštyse; šviesos ir šilimos poveikio skaidomas:



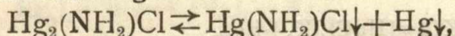
$$Hg_2O = HgO + Hg.$$

§ 105. Amoniako veikimas.— Sudaro gyvsidabrio (I) amido druską:



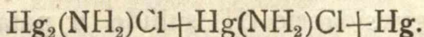
$$Hg_2Cl_2 + 2NH_3 = Hg_2(NH_2)Cl\downarrow + NH_4Cl;$$

Toji druska tuojau ima skaidytis, atsipalaiduojant juodos spalvos gyvsidabriui - Hg:



$$Hg_2(NH_2)Cl \rightleftarrows Hg(NH_2)Cl\downarrow + Hg\downarrow,$$

tačiau reakcija tik iš lėto eina iki galo, ir atsipalaidavęs metalinis gyvsidabris dalinai vėl dedasi su gyvsidabrio (II) amido chloridu; tokiu būdu nuosėdose susidaro toksai juodos spalvos mišinys:



$$Hg_2(NH_2)Cl + Hg(NH_2)Cl + Hg.$$

---

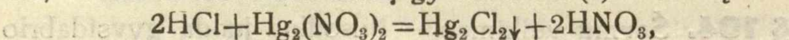
*) Gyvsidabris, būdamas lakus, yra, be to, ir labai nuodingas; taip, antai, pasak A. Stock'o, oras, kurio 1 m.^{3} yra 0,002 mgr gyvsidabrio, jau yra kenksmingas. Suprantamas tat dalykas, kad gyvsidabrio lašeliai, pakliuvę, sakysime, į plyšius grindyse, staluose ir t.t., iš lengvo garuodami, gali sudaryti rimtą pavojų sveikatai.

Pastaba.—Sakytąja amoniako reakcija galima pasinaudoti, kai yra reikalo pažinti $\overset{++}{Hg_2}$.

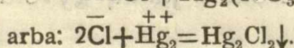
Reakcijai atlikti uždeda ant filtruojamojo popierio tiriamojo tirpalo lašą ir laiko tai amoniako garuose; esant $\overset{++}{Hg_2}$, atsiranda juodas dėmės nudažymas.

Jei tiriamame tirpale būtų $\overset{++}{Mn}$ ir $\overset{+++}{Cr}$ drauge su $\overset{+}{Ag}$, juoda spalva gali atsirasti ir nesant $\overset{++}{Hg_2}$ (žiūr. § 99 pastabą). Nesusipratimams išvengti deda ant filtruojamojo popierio druskos rūgšties (1:1) lašą, paskui—tiriamojo skystimo lašą ir keletą kartų po lašą druskos rūgšties. Druskos rūgšties poveikiu pasidaro $MnCl_2$ ir $CrCl_3$, kurie, tirpalo pavidalu, difunduoja toliau nuo centro, o dėmės centre gali likti tik $AgCl$, Hg_2Cl_2 ($PbCl_2$); uždėjus dabar ant dėmės centro amoniako tirpalo lašą, atsiranda juoda spalva tik tuomet, kai tiriamame tirpale buvo $\overset{++}{Hg_2}$ jonų.

§ **106.** Chloridų veikimas.— Hidrochloridas ir, bendrai, chloridai nusodina baltą gyvsidabrio (I) chloridą:



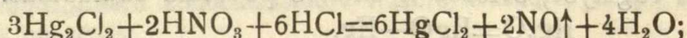
$$2HCl+Hg_2(NO_3)_2=Hg_2Cl_2\downarrow+2HNO_3,$$



arba: $2\overset{-}{Cl}+\overset{++}{Hg_2}=Hg_2Cl_2\downarrow$.

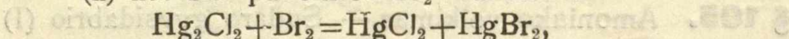
Nuosėdų savybės.— Labai menkai tetirpsta vandeny*), blogai — praskiestose rūgštyse; sklandžiai ištirpsta:

(i) kai bus paveiktos šilta konc. azoto rugštimi - HNO_3 ar aqua regia:

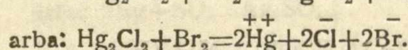


$$3Hg_2Cl_2+2HNO_3+6HCl=6HgCl_2+2NO\uparrow+4H_2O;$$

(ii) kai bus paveiktos Br_2 - vandeniu:

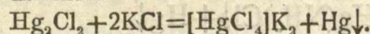


$$Hg_2Cl_2+Br_2=HgCl_2+HgBr_2,$$



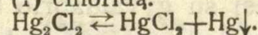
arba: $Hg_2Cl_2+Br_2=2\overset{++}{Hg}+2\overset{-}{Cl}+2\overset{-}{Br}$.

Pastaba.— Koncentruotų chloridų (HCl, KCl, NaCl ir t.t.) veikiamas gyvsidabrio (I) chloridas virsta kompleksinės druskos ir palaido gyvsidabrio mišiniu:



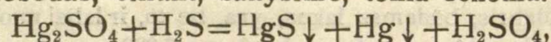
$$Hg_2Cl_2+2KCl=[HgCl_4]K_2+Hg\downarrow.$$

Reikia pastebėti, kad jau pats virinimas su vandeniu dalinai ardo gyvsidabrio (I) chloridą:

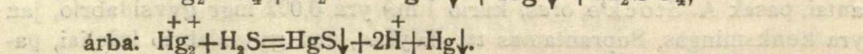


$$Hg_2Cl_2 \rightleftarrows HgCl_2+Hg\downarrow.$$

§ **107.** Sulfidų veikimas.— Hidrosulfidas - H_2S ir, bendrai, sulfidai išskiria gyvsidabrio (II) sulfido ir palaido gyvsidabrio nuosėdas, einant, sakysime, tokia schema:



$$Hg_2SO_4+H_2S=HgS\downarrow+Hg\downarrow+H_2SO_4,$$

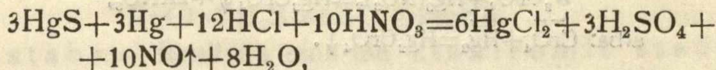


arba: $\overset{++}{Hg_2}+H_2S=HgS\downarrow+2\overset{+}{H}+Hg\downarrow$.

*) Arti 2 mgr. viename vandens litre 18°C.

Nuosėdų savybės. — Netirpsta vandeny, bet ištirpsta:

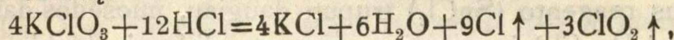
(i) kai bus paveiktos aqua regia:



$$3HgS+3Hg+12HCl+10HNO_3=6HgCl_2+3H_2SO_4+$$
$$+10NO\uparrow+8H_2O,$$

arba: $3HgS+6HCl+8HNO_3=3HgCl_2+8NO\uparrow+4H_2O+3H_2SO_4$,
ir $3Hg+6HCl+2HNO_3=3HgCl_2+2NO\uparrow+4H_2O$;

(ii) kai bus paveiktos konc. druskos rūgštimi drauge su kietu kalio chloratu - $KClO_3$; šis mišinys atpalaiduoja chlorą ir chloro 2-oksidą:

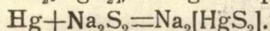


$$4KClO_3+12HCl=4KCl+6H_2O+9Cl\uparrow+3ClO_2\uparrow,$$

ir todel smarkiai veikia gyvsidabrio sulfidą - HgS ir gyvsidabrį - Hg.

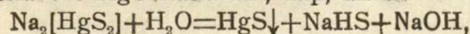
(iii) kai bus paveiktos prask. rūgštimis drauge su hidroperoksidu - H_2O_2 *).

Pastaba. — HgS ištirpsta, kai bus paveiktas natrio sulfidu - Na_2S: $HgS+Na_2S=Na_2[HgS_2]$; o Hg ištirpsta natrio polisulfido - Na_2S_x poveikiu:



$$Hg+Na_2S_2=Na_2[HgS_2].$$

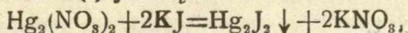
Rūgštys, amonio chloridas, pagaliau didelis vandens kiekis iš tokių tirpalų išskiria vėl HgS nuosėdas; taip, antai:



$$Na_2[HgS_2]+H_2O=HgS\downarrow+NaHS+NaOH,$$

arba: $[\overline{\overline{HgS_2}}]+H_2O=HgS\downarrow+\overline{SH}+\overline{OH}$.

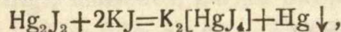
§ 108 **Jodidų veikimas.** — Kalio jodido - KJ maži kiekiai išskiria žalią gyvsidabrio (I) jodidą:



$$Hg_2(NO_3)_2+2KJ=Hg_2J_2\downarrow+2KNO_3,$$

arba: $\overset{++}{Hg_2}+2\overset{-}{J}=Hg_2J_2\downarrow$.

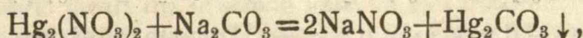
Gyvsidabrio (I) jodidas - Hg_2J_2 labai menkai tetirpsta vandeny, o kalio jodido - KJ pertekliaus veikiamas virsta kompleksinės druskos ir palaido gyvsidabrio mišiniu:



$$Hg_2J_2+2KJ=K_2[HgJ_4]+Hg\downarrow,$$

arba: $Hg_2J_2+2\overset{-}{J}=[\overline{\overline{HgJ_4}}]+Hg\downarrow$.

§ **109.** Šarmingų metalų karbonatų (Na_2CO_3, K_2CO_3) veikimas.— Išskiria iš pradžių gelsvas nuosėdas (Hg_2CO_3), kurios greitu laiku skaidosi, atsipalaiduojant metaliniam gyvsidabriui ir gyvsidabrio oksidui:

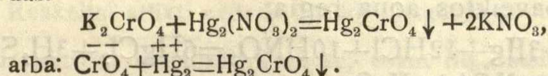


$$Hg_2(NO_3)_2+Na_2CO_3=2NaNO_3+Hg_2CO_3\downarrow,$$

ir toliau: $Hg_2CO_3=HgO\downarrow+Hg\downarrow+CO_2\uparrow$.

*) Čia tinka 6% hidroperoksido - H_2O_2 tirpalas. H_2O_2 pilamas mažomis porcijomis — lašais.

§ **110** **Kalio chromato - K_2CrO_4 veikimas.** — Paprastoj temperatūroj išskiria amorfines rusvas, o virimo temperatūroj kristalines raudonas nuosėdas:



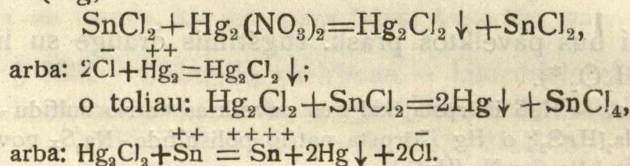
$$K_2CrO_4+Hg_2(NO_3)_2=Hg_2CrO_4\downarrow+2KNO_3,$$

arba: $CrO_4^{--}+Hg_2^{++}=Hg_2CrO_4\downarrow$.

§ **111. Kalio cianido veikimas.** — Išskiria metalinį gyvsidabrį:

$$Hg_2(NO_3)_2+2KCN=Hg(CN)_2+Hg\downarrow+2KNO_3$$

§ **112.** Alavo (II) chlorido veikimas.— Išskiria iš pradžių baltas gyvsidabrio (I) chlorido - Hg_2Cl_2 nuosėdas; pavartojus reagento ($SnCl_2$) truputį daugiau, nuosėdos darosi pilkos ($Hg+Hg_2Cl_2$) ir pagaliau, reagento didesnio kiekio veikiamos, juodos (Hg):



$$SnCl_2+Hg_2(NO_3)_2=Hg_2Cl_2\downarrow+SnCl_2,$$

arba: $2Cl^{-}+Hg_2^{++}=Hg_2Cl_2\downarrow$;

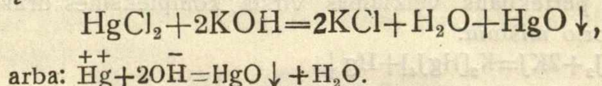
o toliau: $Hg_2Cl_2+SnCl_2=2Hg\downarrow+SnCl_4$,

arba: $Hg_2Cl_2+Sn^{++}=Sn^{++++}+2Hg\downarrow+2Cl^{-}$.

Divalenčio gyvsidabrio - Hg(II) reakcijos.

§ **113.** Divalenčio gyvsidabrio druskos, ypač $HgCl_2$, $Hg(CN)_2$, blogai disociuojasi į jonus Hg^{++}, Cl^{-}, CN^{-}, tačiau čia lengvai gali susidaryti tirpūs kompleksiniai jonai: $[HgCl_4]^{--}$, $[Hg(CN)_4]^{--}$ ir t. t.

§ **114.** Šarmų veikimas. — Išskiria geltoną gyvsidabrio oksidą:

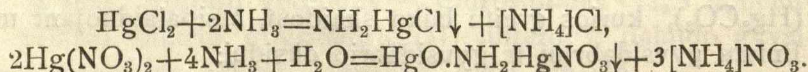


$$HgCl_2+2KOH=2KCl+H_2O+HgO\downarrow,$$

arba: $Hg^{++}+2OH^{-}=HgO\downarrow+H_2O$.

Pastaba.— Kompleksiniai gyvsidabrio junginiai, antai $K_2[HgJ_4]$, nesiduoda šarmų ardomi.

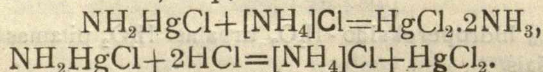
§ **115.** Amoniako veikimas. — Išskiria baltas nuosėdas:



$$HgCl_2+2NH_3=NH_2HgCl\downarrow+[NH_4]Cl,$$

$$2Hg(NO_3)_2+4NH_3+H_2O=HgO.NH_2HgNO_3\downarrow+3[NH_4]NO_3.$$

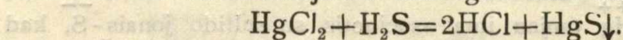
Nuosėdų savybės. — Ištirpsta rūgštyse ir karštam amonio chloride; taip, antai:



$$NH_2HgCl+[NH_4]Cl=HgCl_2.2NH_3,$$

$$NH_2HgCl+2HCl=[NH_4]Cl+HgCl_2.$$

§ 116. Sulfidų veikimas.— Hidrosulfidas - H_2S išskiria iš pradžių baltas, paskui geltonas, pagaliau juodas (HgS) nuosėdas. Galutina reakcijos išdava gali būti čia išreikšta lygtimi:



$$HgCl_2+H_2S=2HCl+HgS\downarrow.$$

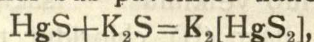
P a s t a b a.— Reakcija eina čia a t s k i r o m i s s t a d i j o m i s, pasidarant iš pradžių tokiems, antai, produktams: $nHgS.mHgCl_2$, $nHgS.mMeX_2$ (Me=Cd, Mn, Zn ir t. t.); hidrosulfidui - H_2S toliau veikiant, atsiranda ir juodo gyvsidabrio sulfido - HgS.

N u o s ė d ų s a v y b ė s.— Lengvai ištirpsta:

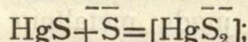
(i) kai bus paveiktos druskos rūgštimi - HCl ir hidroperoksidu - H_2O_2 (6% ar stipresniu);

(ii) kai bus paveiktos konc. druskos rūgštimi ir kalio chloratu - $KClO_3$ (žiūr. § 107 (ii)),

(iii) kai bus paveiktos kalio ar natrio sulfidais:

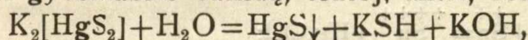


$$HgS+K_2S=K_2[HgS_2],$$

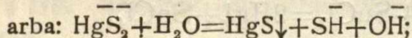


$$HgS+\overset{--}{S}=[Hg\overset{--}{S_2}];$$

iš tokio tirpalo rūgštys, amonio chloridas, vandens perteklius išskiria vėl gyvsidabrio sulfidą, tokioj, antai, reakcijoj:

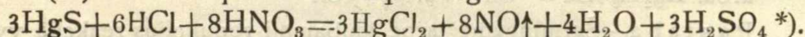


$$K_2[HgS_2]+H_2O=HgS\downarrow+KSH+KOH,$$



arba: $Hg\overset{--}{S_2}+H_2O=HgS\downarrow+\overset{-}{SH}+\overset{-}{OH};$

(iv) kai bus paveiktos aqua regia:



$$3HgS+6HCl+8HNO_3=3HgCl_2+8NO\uparrow+4H_2O+3H_2SO_4 \text{ *)}.$$

P a s t a b a. — Gyvsidabrio sulfidas - HgS sunkiai tetirpsta konc. azoto rūgšty; ilgą laiką virinant gyvsidabrio sulfidą - HgS drauge su konc. azoto rūgštimi, nuosėdos ilgainiui įgauna gelsvos spalvos, pasidarant $Hg(NO_3)_2.2HgS$ ir, pagaliau, ištirpsta, pasidarant $Hg(NO_3)_2$. Tačiau t a i r e i k a l a u j a i l g e s n i o l a i k o. Daug greičiau ištirpsta gelsvos $Hg(NO_3)_2.2HgS$ nuosėdos, kai jos bus paveiktos druskos rūgštimi.

S m a r k e s n i s a q u a r e g i a v e i k i m a s galima paaiškinti čia tokiu būdu.

Gyvsidabrio sulfido - HgS tirpingumo sandauga - P_{HgS} yra labai mažas dydis, būtent, 4.10^{-53} (žiūr. § 25), taigi, einant lygtimi:

$$[\overset{++}{Hg}].[\overset{--}{S}]=P_{HgS}=4.10^{-53},$$

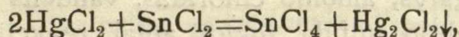
ir gyvsidabrio jonai - $\overset{++}{Hg}$, ir sulfido jonai - $\overset{--}{S}$ gali koegzistuoti greta vieni kitų tik minimaliomis koncentracijomis; o jei vienos rūšies jonų koncen-

*) Anksčiau padėtoji reakcijos lygtis yra tik apytikrė schema, nes, be NO, pasidaro ir NO_2, ypač kai aqua regia sudaryti buvo paimta konc. azoto rūgštis.

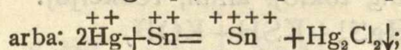
tracija kuriuo nors būdu vis delto padidėtų, kitos rūšies—turi sumažėti. Todel, paveikę azoto rūgštimi gyvsidabrio sulfidą, galėsime šiek tiek ištirpinti nuosėdų, tačiau tirpimo procesas negali eiti toliau, nes pasidarę gyvsidabrio jonai - $\overset{++}{Hg}$ tuojau ima asociuotis su sulfido jonais - $\overset{--}{S}$, kad būtų atstatyta gyvsidabrio sulfido - HgS tirpingumo sandauga. Čia reikia pabrėžti dar ir toks dalykas: konc. azoto rūgštis menkai ir tik iš lėto teoksiduoja sulfido jonus - $\overset{--}{S}$, kai jų koncentracija yra labai maža. Bet jei būtų pridėta dar druskos rūgšties - HCl, tai įvestų chlorido jonų - $\overset{-}{Cl}$ poveikiu gali tuojau susidaryti kompleksinių $[\overset{--}{HgCl_4}]$ jonų ir tokiu būdu gyvsidabrio jonų koncentracija - $[\overset{++}{Hg}]$ tuojau sumažės*); jai atstatyti turės ištirpti nauji nuosėdų (HgS) kiekiai.

Šiaip gi azoto rūgšties oksidacijos galia yra didesnė, kaip aqua regia oksidacijos galia.

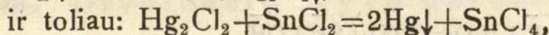
§ **117.** Alavo (II) chlorido veikimas. — Išskiria iš pradžių baltas Hg_2Cl_2 nuosėdas; alavo (II) chloridui toliau veikiant, darosi pilkų ir pagaliau juodų metalinio gyvsidabrio nuosėdų:



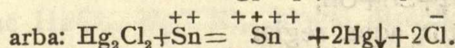
$$2HgCl_2+SnCl_2=SnCl_4+Hg_2Cl_2\downarrow,$$



arba: $2\overset{++}{Hg}+\overset{++}{Sn}=\overset{++++}{Sn}+Hg_2Cl_2\downarrow;$



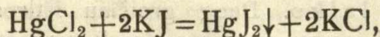
ir toliau: $Hg_2Cl_2+SnCl_2=2Hg\downarrow+SnCl_4,$



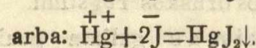
arba: $Hg_2Cl_2+\overset{++}{Sn}=\overset{++++}{Sn}+2Hg\downarrow+2\overset{-}{Cl}.$

Pastaba.—Šarmingame tarpe kalbamoji redukcijos reakcija vyksta daug griežčiau, iš karto pasidarant juodam metaliniam gyvsidabriui.

§ **118.** Jodidų veikimas.— Išskiria raudonas nuosėdas:



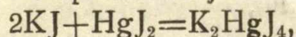
$$HgCl_2+2KJ=HgJ_2\downarrow+2KCl,$$



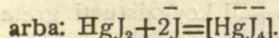
arba: $\overset{++}{Hg}+2\overset{-}{J}=HgJ_2\downarrow.$

Gyvsidabrio jodido - HgJ_2 savybės.— (i) Menkai tetirpsta vandeny, gana lengvai—rūgštyse.

(ii) Lengvai dedasi su tirpiais jodidais (NaJ, KJ ir t.t.), virsdamas kompleksiniu jodidu:



$$2KJ+HgJ_2=K_2HgJ_4,$$



arba: $HgJ_2+2\overset{-}{J}=[\overset{--}{HgJ_4}].$

---

*) $[\overset{++}{Hg}]$ turėtų sumažėti ir todel, kad $HgCl_2$ labai mažai tesiskaido į jonus $\overset{++}{Hg}$ ir $\overset{-}{Cl}$.

Kompleksinis gyvsidabrio (II) tetrajodido jonas - $[\overset{--}{HgJ_4}]$ yra tiek pastovus, jog drauge su juo gali būti labai maža gyvsidabrio(II) jonų - $\overset{++}{Hg}$:

$$\frac{[\overset{++}{Hg}] \cdot [\overset{-}{J}]^4}{[[\overset{--}{HgJ_4}]]} = const. = 5.10^{-31};$$

todel šių gyvsidabrio jonų ir neužtenka tam, kad šarmai*) išskirtų čia HgO nuosėdas; vadinasi, gyvsidabrio druskos, ištirpusios kalio jodido pertekliuje, jau neberodo visų gyvsidabrio(II) jono - $\overset{++}{Hg}$ reakcijų, kadangi tokių jonų koncentracija yra čia labai menka.

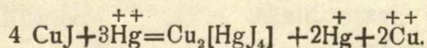
Įdomu sulyginti kitų gyvsidabrio(II) kompleksinių jonų pąstovumas. Taip, antai:

$$\frac{[\overset{++}{Hg}] \cdot [\overset{-}{Cl}]^4}{[[\overset{--}{HgCl_4}]]} = const. = 6.10^{-17},$$

$$\text{ir } \frac{[\overset{++}{Hg}] \cdot [\overset{-}{CN}]^4}{[[\overset{--}{Hg(CN)_4}]]} = const. = 4\,10^{-41}.$$

Iš čia eina, kad $[\overset{--}{Hg(CN)_4}]$ jonas yra visų pastoviausias; vadinasi, gyvsidabrio druskos, ištirpusios kalio cianido pertekliuje, mažiausia rodo gyvsidabrio jono - $\overset{++}{Hg}$ reakcijas.

§ **119. Reakcija su vario (I) jodidu - CuJ.**— Pasidaro netirpios nuosėdos:



$$4\,CuJ + 3\overset{++}{Hg} = Cu_2[HgJ_4] + 2\overset{+}{Hg} + 2\overset{++}{Cu}.$$

R e a k c i j o s a t l i k i m a s.— Iš pradžių paruošia popierį, apteptą vario(I) jodido - CuJ tyrele. Reikalingąją tyrelę gamina suleisdami vario sulfatą - $CuSO_4$ ir kalio jodidą - KJ, nukošdami pasidariusias nuosėdas ir perplaudami jas ant filtro kalio jodido tirpalu, visam (palaidam) jodui pašalinti. Popieris su uždėtu ant jo vario(I) jodido sluoksniu džiovinamas (arti liepsnos) ir tuojau suvartojamas reakcijai. Pati reakcija atliekama tokiu būdu, kad ant paruošto sakytu būdu popierio uždeda gyvsidabrio tirpalo lašą; e s a n t g y v s i d a b r i o d a r 0,005 m g r. 1 cm.³ t i r p a l o, t u o j a u a t s i r a n d a k a r m i n o - r a u d o n a d ė m ė.

P a s t a b a. — Reakcijai kenkia koncentruotos rūgštys (ypač HNO_3), toliau švino ir bismuto druskos, bet tik tuomet, kai švino ir bismuto jonų koncentracijos - $[\overset{++}{Pb}]$ ir $[\overset{+++}{Bi}]$ nėra mažos.

§ 120. Gyvsidabrio (II) druskų lakumas.— Sausai garinant gyvsidabrio junginių ir rūgščių mišinį, dalis gyvsidabrio išeina garais. Ypač lakus yra gyvsidabrio (II) chloridas - $HgCl_2$.

*) Jei jų būtų ne labai daug.

Pavyzdžiai *).

(i) Išgarinus 5 mgr. gyvsidabrio ($HgCl_2$ pavidalu) drauge su 2 $cm.^3$ 16-N HNO_3 ir 2 $cm.^3$ 36-N H_2SO_4, paskui indą pakaitinus iki tamsiai raudonos spalvos, inde liko tik 0,8 mgr gyvsidabrio.

(ii) Išgarinus 100 mgr. gyvsidabrio ($HgCl_2$ pavidalu) drauge su 0,5 gr. K_2SO_4, 3 $cm.^3$ 36-N H_2SO_4, 1 $cm.^3$ 16-N HNO_3 ir 5 $cm.^3$ H_2O ir paskui indą pakaitinus (bet silpniau, kaip iki tamsiai raudonos spalvos), inde liko 50 mgr. gyvsidabrio.

Vadinasi, šarmingųjų metalų druskos žymiai mažina gyvsidabrio druskų lakumą.

(iii) Išgarinus 100 mgr. gyvsidabrio tirpalo ($HgCl_2$ pavidalu) drauge su 0,2—1 $cm.^3$ 12-N HCl, 0,2—1 $cm.^3$ 6-N HNO_3 ir 3 $cm.^3$ 9-N $HClO_4$ beveik sausai, inde liko 20 mgr. gyvsidabrio; o garinimą vedant ne iki galo, bet iki pasirodant sunkiems $HClO_4$ garams, inde liko 90 — 100 mgr. gyvsidabrio.

Vadinasi, $HgCl_2$ smarkiai eina garais tik tuomet, kai garinimas daromas ilgesnį laiką.

(iv) Išgarinus sausai 2 mgr. gyvsidabrio ($HgCl_2$ pavidalu) drauge su 2 $cm.^3$ 16-N HNO_3 ir 1 $cm.^3$ 12-N HCl ir palaikius sausas liekanas ant vandens pirties 3—5 minutes, inde liko 0,5 mgr. gyvsidabrio.

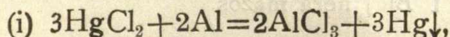
(v) Išgarinus sausai 2 mgr. gyvsidabrio ($Hg(NO_3)_2$ pavidalu) drauge su 2 $cm.^3$ 16-N HNO_3 ir palaikius sausas liekanas aut vandens pirties 3—5 minutes, liko inde 2 mgr. gyvsidabrio.

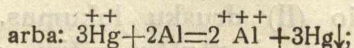
Pastaba.— Iš (iv) ir (v) eina, kad $Hg(NO_3)_2$ yra žymiai mažiau lakus, kaip $HgCl_2$.

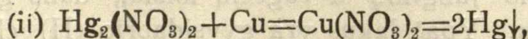
Bendros gyvsidabrio reakcijos.

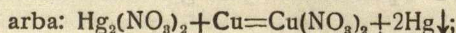
§ **121. Skruzdžių rūgšties veikimas.** — Virinant ilgesnį laiką (15—20 min.) konc. (12-N) skruzdžių rūgšties ir gyvsidabrio druskos mišinį, išsiskiria metalinio gyvsidabrio nuosėdos. Reikia tačiau pabrėžti, kad kalbamoji redukcijos (gyvsidabrio atžvilgiu) reakcija menkai tevyksta, kai turima gyvsidabrio haloididų ($HgCl_2$ ypač sunkiai duodasi skruzdžių rūgšties redukuojamas).

§ **122. Metalų veikimas.**—Metalai atpalaiduoja metalinį gyvsidabrį iš jo junginių, pavyzdžiui:

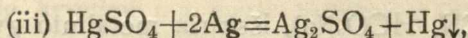

(i) $3HgCl_2+2Al=2AlCl_3+3Hg\downarrow$,


arba: $3\overset{++}{Hg}+2Al=2\overset{+++}{Al}+3Hg\downarrow$;


(ii) $Hg_2(NO_3)_2+Cu=Cu(NO_3)_2=2Hg\downarrow$,


arba: $Hg_2(NO_3)_2+Cu=Cu(NO_3)_2+2Hg\downarrow$;

*) Pagal A. A. Noyes ir W. C. Bray.



(iii) $HgSO_4+2Ag=Ag_2SO_4+Hg\downarrow$,

arba: $\overset{++}{Hg}+2Ag=2\overset{+}{Ag}+Hg\downarrow$ *).

Reakcijos atlikimas. — (i) Į tiriamąjį skystimą įdeda gerai amoniaku ir eteru išvalytą vario skardelę (0,5 cm^2) ir laiko tai kiek galima ilgiau. Palaidas gyvsidabris susitelkia ant vario skardelės; patrynus ją filtruojamuoju popieriu, jos paviršius ima blizgėti lyg sidabrinis. Šis metodas tinka visai mažiems gyvsidabrio kiekiams aptikti. Kai reikia aptikti ne labai maži gyvsidabrio kiekiai, deda tiriamąją substanciją tiesiog ant išvalyto vario pinigo ir leidžia pastovėti 10—15 minučių. Balta, blizganti dėmė (trinama filtruojamuoju popieriu) rodo gyvsidabrį esant.

(ii) Tiriamojo skystimo lašą deda ant stiklo plokštelės, paskui uždeda lašą prask. azoto rūgšties ir į skystimą paneria trumpą švarios poliruotos vielos gabaliuką Nagrinėjant dabar reakciją per mikroskopą galima pastebėti iš pradžių dujų burbulėliai, pagaliau ima rodytis vario amalgama. Bent 0,002 mgr. gyvsidabrio vienam laše esant, kalbamoji reakcija jau duoda teigiamąjį nurodymą, tačiau reakcija vyksta iš lėto ir kartais reikalauja valandos ar daugiau laiko.

(iii) Reakcijai galima pavartoti ir metalinis aliuminis, kadangi jis lengvai redukuoja gyvsidabrio junginius, sudarydamas amalgamą. Aliuminio amalgama yra nepastovi: amalgamuotas aliuminis lengvai oksiduojasi, oro paveiktas: $2Al+3O=Al_2O_3$. O likęs palaidas gyvsidabris amalgamuoja toliau aliuminį, ir naujai susidariusi amalgama vėl apkinta pagal anksčiau nurodytą reakciją. Tokiu būdu metalinio aliuminio oksidacija vyksta vis toliau ir toliau, ir aliuminio oksidas-Al_2O_3 atrodo augąs metalo paviršiuje. Reakcijos jautrumas: jau 0,0018 mgr. gyvsidabrio duodasi įmatomi, reikia, tik, kad aliuminio paviršius būtų švarus ir išvalytas nuo riebalų.

Rūgštys, vario bei sidabro druskos mažina čia reakcijos jautrumą.

§ 123. Sausi gyvsidabrio junginiai, kaitinami vamzdely drauge su sausa anhidridine soda - Na_2CO_3 ir redukuojamąja

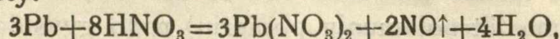
*) Norint pasinaudoti metaliniu sidabru gyvsidabrio druskoms redukuoti, reikia išgarinti tirpalas drauge su 2—3 $cm.^3$ konc. H_2SO_4 iki pasirodant baltiems H_2SO_4 garams. Po to dirbamoji substancija reikia praskiesti 25 $cm.^3$ vandens, suleisti su keleta lašais 6-N HCl ir visas mišinys purtinti 5 minutes su naujai redukuotu metaliniu sidabru, pridedant jo mažomis porcijomis keletą kartų.

substancija (C, KCN, HCO_2Na), išskiria metalinio gyvsidabrio sublimatą, kuris daro ant kaitinamojo vamzdelio sienelių pilką veidrodį. Trinant tai degtuku ar filtruojamuoju popierėliu, metalinis gyvsidabris susitelkia lašeliais.

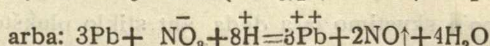
Ypač lengva pažinti gyvsidabris, jei į kaitinamojo vamzdelio viršutinį galą būtų įdėtas seleno sulfido (SeS_2) popierėlis *): jau minimaliems metalinio gyvsidabrio garų kiekiams paveikus, seleno sulfido popierėlis pajuosta.

ŠVINAS - Pb.

§ 124. Metalinis švinas lengvai tirpsta prask. azoto rūgšty:



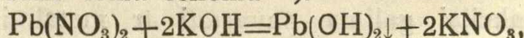
$$3Pb + 8HNO_3 = 3Pb(NO_3)_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O,$$



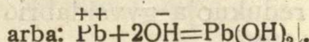
$$\text{arba: } 3Pb + \overset{-}{NO_3} + 8\overset{+}{H} = 3\overset{++}{Pb} + 2NO\uparrow + 4H_2O$$

Tirpaluose švinas dažniausiai pasitaiko divalenčio švino jono - $\overset{++}{Pb}$ pavidalu.

§ 125. Šarmų veikimas. — Išskiria baltas nuosėdas, einant, sakysime tokia schema **):

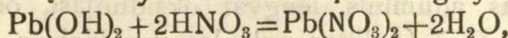


$$Pb(NO_3)_2 + 2KOH = Pb(OH)_2\downarrow + 2KNO_3,$$

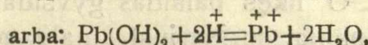


$$\text{arba: } \overset{++}{Pb} + 2\overset{-}{OH} = Pb(OH)_2\downarrow.$$

Nuosėdų savybės. — Tirpsta rūgštyse:

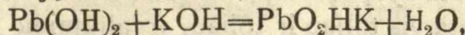


$$Pb(OH)_2 + 2HNO_3 = Pb(NO_3)_2 + 2H_2O,$$

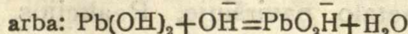


$$\text{arba: } Pb(OH)_2 + 2\overset{+}{H} = \overset{++}{Pb} + 2H_2O,$$

ir šarmuose, jei jų koncentracija būtų ne labai maža:

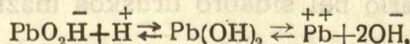


$$Pb(OH)_2 + KOH = PbO_2HK + H_2O,$$



$$\text{arba: } Pb(OH)_2 + \overset{-}{OH} = Pb\overset{-}{O_2H} + H_2O$$

Pastaba. — Švino hidroksidas $Pb(OH)_2$ yra amfoterinis junginys (žiūr. § 44): jo ištirpusiųjų vandeny molekulų elektrolitinė disociacija vyksta dvejopai:



$$Pb\overset{-}{O_2H} + \overset{+}{H} \rightleftarrows Pb(OH)_2 \rightleftarrows \overset{++}{Pb} + 2\overset{-}{OH},$$

disociacijos kryptis pareina nuo to, ką dedame tirpalan—rūgščių ar šarmų. Šarmų poveikiu reakcija vyksta apatinio iešmelio kryptimi, t. y. švino

---

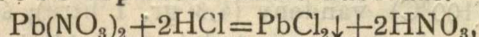
*) Seleno sulfidui paruošti, leidžia į 0,05% aliuminio chlorido vandeninį tirpalą stiprią hidrosulfido - H_2S srovę ir pila labai mažomis porcijomis hidroselenito - H_2SeO_3 tirpalo. Geltonas seleno sulfido nuosėdas džiovina ant vandens pirties ir paskui užtepa labai plonu ir lygiu sluoksniu ant gero, bet ne labai blizgančio rašomojo popierio.

**) Nuosėdų sudėtis geriau atatiktų formulą $2PbO.H_2O$, kaip— $Pb(OH)_2$.

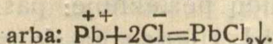
hidroksidas disociuojasi čia kaipo rūgštis *), o rūgščių poveikiu — viršutinio iešmelio kryptimi, t. y. švino hidroksidas disociuojasi čia kaipo bazė.

§ **126.** Amoniako veikimas. — Išskiria baltas (daugiausia oksidruskių - $nPb(OH)_2.mPbX_2$) nuosėdas, kurios reagento pertekliuje neištirpsta.

§ **127.** Chloridų veikimas.— Išskiria n e l a b a i p r a s k i e s t u o s e tirpaluose baltas nuosėdas:



$$Pb(NO_3)_2+2HCl=PbCl_2\downarrow+2HNO_3,$$



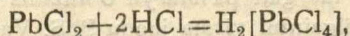
arba: $\overset{++}{Pb}+2\overset{-}{Cl}=PbCl_2\downarrow$.

Š v i n o c h l o r i d o s a v y b ė s. — (i) Ne labai tirpsta šaltam vandeny, labiau — karštam; todel, aušinant karštą konc. švino chlorido vandeninį tirpalą, atsiranda blizgančių kristalų.

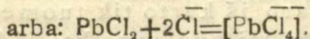
Švino chlorido tirpingumas gramais 1 litre vandens.

t°C.	0	15	80	100
$PbCl_2$ gr.	6,7	9,1	26	33

(ii) ištirpsta chloridų, ypač druskos rūgšties - HCl pertekliaus paveiktas:



$$PbCl_2+2HCl=H_2[PbCl_4],$$



arba: $PbCl_2+2\overset{-}{Cl}=[\overset{--}{PbCl_4}]$.

Švino chlorido tirpingumas gramais 1 litre druskos rūgšties (0°C).

HCl koncentracija.	5,3%	9,1%	15,25%	18%	24%
$PbCl_2$ gr.	2,8	1,2	2,5	4,9	12

Iš lentelės eina, kad druskos rūgšties poveikis švino chlorido tirpingumui lyg ir atatinka, bendrais bruožais, tirpingumo sandaugos dėsnį:

$$[\overset{++}{Pb}].[\overset{-}{Cl}]^2=\text{const.},$$

*) Vis delto tai yra labai silpna rūgštis: jos disociacijos konstanta yra labai maža:

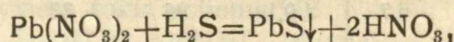
$$\frac{[PbO_2\overset{-}{H}].[\overset{+}{H}]}{[PbO_2H_2]}=1{,}1.10^{-12}\ (18^0C).$$

vadinasi, juo daugiau pridedame chlorido jonų - $\bar{Cl}$ (HCl, NaCl, NH_4Cl ir t.t), juo mažiau lieka tirpale švino jonų; tačiau druskos rūgšties koncentracijai žymiai padidėjus, ima smarkiai augti ištirpusio švino kiekis, kadangi čia susidaro tirpūs $[\overline{\overline{PbCl_4}}]$ jonai*).

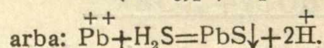
§ **128.** Jodidų veikimas.— Išskiria gražios aukso spalvos blizgančias švino jodido - PbJ_2 nuosėdas, kurios šiek tiek tirpsta šaltam (0°C) vandeny (0,4 gr. 1 litre) ir labiau tirpsta karštam (100°C) vandeny (4,3 gr. 1 litre); švino jodido - PbJ_2 nuosėdos gerai tirpsta jodidų pertekliuje: pasidaro kompleksinių junginių Me_2PbJ_4, $MePbJ_3$ (tikriau pasakius, pasidaro kompleksinių jonų $[\overline{\overline{PbJ_4}}]$, $[\overline{PbJ_3}]$).

Pastaba.— Ypač gražių švino jodido - PbJ_2 nuosėdų pasidaro, kai karštas švino jodido - PbJ_2 vandeninis tirpalas suleidžiamas su mažu acto rūgšties kiekiu ir ataušinamas.

§ **129.** Sulfidų veikimas.— Amonio sulfidas - $[NH_4]_2S$, hidrosulfidas - H_2S ir kiti tirpūs sulfidai išskiria juodą švino sulfidą:



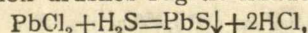
$$Pb(NO_3)_2+H_2S=PbS\downarrow+2HNO_3,$$



arba: $\overset{++}{Pb}+H_2S=PbS\downarrow+2\overset{+}{H}$.

Pastaba.— (i) Jei tirpale būtų daug švino druskų, o sulfido (H_2S, $[NH_4]_2S$) būtų pridėta nedaug, tai gali pasidaryti oranžinis $PbCl_2.PbS$, kuris, sulfido toliau paveiktas, ilgainiui virsta juodu PbS. Vadinasi, juodos spalvos švino sulfidas pasidaro iš karto tik tuomet, jei švino koncentracija bus maža, arba jei bus paveikta iš karto dideliu H_2S, $[NH_4]_2S$ kiekiu.

(ii) Kiek druskos rūgštis kliudo reakcijai:



$$PbCl_2+H_2S=PbS\downarrow+2HCl,$$

rodo žemiau dedamoji lentelė, kurios daviniai liečia 0,02-N švino druskos tirpalą.

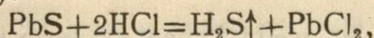
HCl koncentracija	0 - N	0,1 - N	0,25 - N	1 - N	2 - N
PbS eina nuosėdomis	visai	visai, jei $t^0<60^0C$	visai, jei $t^0<50^0C$	visai nieko, jei $t^0>80^0C$	visai nieko, jei $t^0>60^0C$

Pigu suprasti, kad karštame, vidurinės koncentracijos druskos rūgšties tirpale hidrosulfidas - H_2S gali ir nedaryti švino sulfido - PbS nuosėdų.

*) Be to, čia veikia ir kiti faktoriai.

R e a k c i j o s j a u t r u m a s.—Reakcija yra labai jautri, ji tinka ir netirpiems švino junginiams (sakysime, $PbSO_4$) pažinti *).

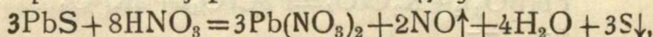
Š v i n o s u l f i d o s a v y b ė s.— (i) Tirpsta konc. druskos rūgšty:



$$PbS+2HCl=H_2S\uparrow+PbCl_2,$$

ir toliau: $PbCl_2+2HCl=H_2PbCl_4$.

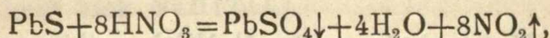
(ii) Tirpsta karštoj prask. azoto rūgšty:



$$3PbS+8HNO_3=3Pb(NO_3)_2+2NO\uparrow+4H_2O+3S\downarrow,$$

arba: $3PbS+8\overset{+}{H}+2\overset{-}{NO_3}=3\overset{++}{Pb}+2NO\uparrow+4H_2O+2S\downarrow$.

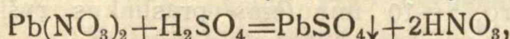
(iii) Karštos konc. azoto rūgšties paveiktas virsta švino sulfatu:



$$PbS+8HNO_3=PbSO_4\downarrow+4H_2O+8NO_2\uparrow,$$

arba: $PbS+8\overset{-}{NO_3}+8\overset{+}{H}=PbSO_4\downarrow+4H_2O+8NO_2\uparrow$.

§ 130. Sulfatų veikimas.— Prask. sieros rūgštis ir bendrai, sulfatai išskiria baltą švino sulfatą:

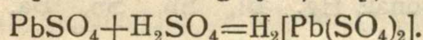


$$Pb(NO_3)_2+H_2SO_4=PbSO_4\downarrow+2HNO_3,$$

arba: $\overset{++}{Pb}+\overset{--}{SO_4}=PbSO_4\downarrow$.

Š v i n o s u l f a t o - $PbSO_4$ s a v y b ė s.— (i) Menkai tetirpsta vandeny, dar b l o g i a u p r a s k. s i e r o s r ū g š t y**) i r a l k o h o l y.

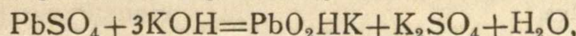
(ii) Tirpsta konc. rūgštyse, taip, antai:



$$PbSO_4+H_2SO_4=H_2[Pb(SO_4)_2].$$

Ypač gerai tirpsta karštoj konc. azoto rūgšty***).

(iii) Tirpsta šarmų pertekliuj:



$$PbSO_4+3KOH=PbO_2HK+K_2SO_4+H_2O,$$

arba: $PbSO_4+3\overset{-}{OH}=PbO_2\overset{-}{H}+\overset{--}{SO_4}+H_2O$.

---

*) Kadangi švino sulfido - PbS tirpingumo sandauga: $[\overset{++}{Pb}].[\overset{--}{S}]=1.10^{-29}$, yra nepaprastai maža, tai tirpūs sulfidai reaguoja ir su „netirpiu" švino sulfatu - $PbSO_4$, kurio tirpingumo sandauga yra daug didesnė: $[\overset{++}{Pb}].[\overset{--}{SO_4}]=1.10^{-8}$. T o d e l š v i n o s u l f a t o n u o s ė d o s, a p i p i l t o s s u l f i d o t i r p a l u, p a j u o s t a.

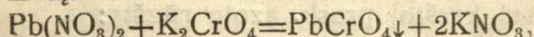
**) $PbSO_4$ tirpingumas sieros rūgšty yra mažiausias, kai jos koncentracija yra 0,1-N, tuomet jo ištirpsta 3—4 mgr. 1 litre.

***) $PbSO_4$ tirpingumas azoto rūgšty auga proporcingai rūgšties koncentracijai. Svarbu pažymėti, kad jau 1-N azoto rūgšty 18° C jo ištirpsta 1,5 gr. 1 litre.

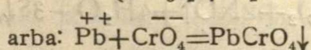
(iv) Tirpsta acetatuose *), tartratuose, susidarant kompleksiniams jonams (sakysime, $[Pb_2O(C_4H_4O_6)_2]^{--}$)

Sulfato reakcijos jautrumas.— Reakcija nėra labai jautri, kadangi švino sulfato nuosėdos yra mažo tūrio.

§ **131.** Chromatų veikimas.— Išskiria geltoną švino chromatą:



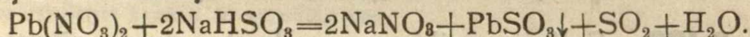
$$Pb(NO_3)_2 + K_2CrO_4 = PbCrO_4\downarrow + 2KNO_3,$$



arba: $\overset{++}{Pb} + \overset{--}{CrO_4} = PbCrO_4\downarrow$

Švino chromato - $PbCrO_4$ savybės.— Netirpsta acto rūgšty, bet tirpsta karštoj druskos rūgšty ir šarmuose **).

§ **132. Natrio hidrosulfito-$NaHSO_3$ veikimas.**— Išskiria baltą švino sulfitą:



$$Pb(NO_3)_2 + 2NaHSO_3 = 2NaNO_3 + PbSO_3\downarrow + SO_2 + H_2O.$$

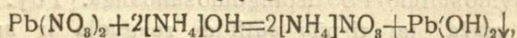
Reakcijos jautrumas.— Dar esant švino 1 mgr. 1 litre, pasidaro, 5—10 minutėms praslinkus, ryškios švino sulfito - $PbSO_3$ nuosėdos.

Atlikimas.— Suleidžia lygiais tūriais neutralų (nes rūgštys tirpina švino sulfitą) tiriamajį tirpalą ir 2% natrio hidrosulfito tirpalą.

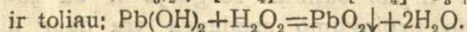
Pastaba.— Reakcija labai tinka švinui aptikti, tačiau šiai reakcijai kliudo jonai: $\overset{++}{Hg}$, $\overset{+++}{Bi}$, $\overset{++}{Sn}$, $\overset{++++}{Sn}$, $\overset{++}{Ba}$, $\overset{+++}{Sb}$.

§ **133. Reakcija su tetrametil-diamido-difenilmetanu.**— Užpylus reagento acto rūgšties tirpalą ant švino dioksido, atsiranda intensinga mėlyna spalva.

Reakcijos atlikimas. — Suvilgo filtruojamąjį popierį amoniaku ir 3% hidroperoksidu-H_2O_2, paskui uždeda tiriamojo skystimo lašą ir laiko keletą minučių ore, kad popieris bent kiek išdžiūtų. Esant švino, atsiranda švino dioksido-PbO_2 pagal schemą:



$$Pb(NO_3)_2 + 2[NH_4]OH = 2[NH_4]NO_3 + Pb(OH)_2\downarrow,$$



ir toliau: $Pb(OH)_2 + H_2O_2 = PbO_2\downarrow + 2H_2O.$

Uždėjus dabar tetrametil-diamido-difenilmetano lašą, atsiranda intensingai mėlyna spalva.

---

*) 4-N amonio acetato - $[NH_4]C_2H_3O_2$ 1 litre 100°C ištirpsta 70 gr švino sulfato.

**) $PbCrO_4 + 3NaOH = NaHPbO_2 + Na_2CrO_4 + H_2O$. Todel švino chromatas, virinamas drauge su sodos tirpalu, dalinai paleidžia šviną į tirpalą ($NaHPbO_2$ pavidalu).

Jautrumas.— Dar esant švino 30 mgr. 1 litre, reakcija yra visai ryški.

Pastaba.— (i) $\overset{++}{Cu}$, $\overset{++}{Cd}$, $\overset{++}{Hg}$, $\overset{+++}{As}$, $\overset{+++}{Sb}$, $\overset{++}{Sn}$ čia nekliudo, o $\overset{+++}{Bi}$ tik tuomet, jei $[\overset{+++}{Bi}]$ yra 12 ir daugiau kartų didesnė, kaip $[\overset{++}{Pb}]$.

(ii) Ši reakcija ypač tinka švinui aptikti, kai jis yra drauge su bariu (sulfatų pavidalu), tačiau, jei bario būtų 16 kartų daugiau, kaip švino, reakcija gerų rezultatų neduoda.

§ 134. Sodos veikimas.— Išskiria baltas oksidruskių nuosėdas, kurios truputį tirpsta verdančiam reagente (pasidaro bent kiek $NaHPbO_2$).

§ 135. Sausi švino junginiai, kaitinami ant anglies drauge su soda, daro minkštą kalamo ir lengvai lydomo metalo ašarėlę. Pučiamojo vamzdelio oksidacijos liepsnoj pasidaro geltona švino oksido - PbO inkrustacija, kuri, būdama karšta, atrodo bent kiek rusva.

PIRMOSIOS GRUPĖS ANALIZIO EIGA.

§ 136. Grupės I atskyrimas.— Prie tiriamosios substancijos tirpalo (neutralaus ar silpnai parūgštinto azoto rūgštimi) prideda lašais prask. druskos rūgšties, kol dar pasidaro nuosėdų. Šaltą mišinį gerai suplaka, laiko 3—4 minutes ir dekantuodami filtruoja.

Nuosėdos. AgCl, $PbCl_2$, Hg_2Cl_2 (grupė I).

Filtratas.— Visi kiti tiriamos substancijos komponentai ir dar $PbCl_2$ dalis (grupės II, III, IV ir V).

§ 137. Grupės I ištyrimas.— § 136 nuosėdas (ant filtro) perplauna 3 kartus šalta 1-N druskos rūgštimi, imdami kiekvieną sykį 5 $cm.^3$ ar daugiau skystimo, destis kokios nuosėdos. Kiekvienai plaunamojo skystimo porcijai leidžia visai nusivarvėti. Surinktą skystimą (visas 3 porcijas) prijungia prie § 136 filtrato, o likusias ant filtro nuosėdas pakartotinai ekstraguoja vienu ir tuo pačiu karšto vandens kiekiu (5 $cm.^3$ ar daugiau), kiekvieną sykį užvirindami vandenį.

Karšto vandens ekstrakte gali būti $PbCl_2$, o ant filtro lieka AgCl, Hg_2Cl_2 nuosėdos.

§ **138.** Vandens ekstrakto ($PbCl_2$) ištyrimas.— Aušina § 137 vandens ekstraktą. Esant dideliam švino kiekiui, atsiranda baltos kristalinės nuosėdos ($PbCl_2$). Nuosėdų nepasidaro, jei švino būtų maža ar visai nebūtų. Su ekstraktu tenka atlikti tokios identifikacijos reakcijos.

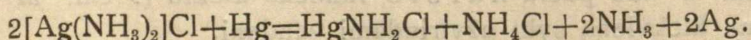
a) Suleidžia ekstraktą su lygiu 2% $NaHSO_3$ tirpalo tūriu (žiūr. § 132). Baltos drumzlės ($PbSO_3$) rodys Pb esant.

b) Suleidžia ekstraktą su 3—4 lašais konc. sieros rūgšties. Esant ne visai mažiems švino kiekiams, atsiranda baltos (ne labai gausios) nuosėdos ($PbSO_4$), tačiau šių nuosėdų kartais galima ir nepastebėti. Visą mišinį dabar garina iki pasirodant sunkiems sieros rūgšties garams. Ataušintas liekanas suleidžia su 3—5 cm.³ 3-N amonio acetato - $[NH]_4C_2H_3O_2$ tirpalo, maišo stikline lazdele, filtruoja. Filtratą suleidžia su 2–3 lašais kalio chromato - K_2CrO_4 tirpalo. Geltonos nuosėdos ($PbCrO_4$) rodys Pb esant.

§ **139.** Nuosėdų (AgCl, Hg_2Cl_2) ištyrimas.— a) Išplautas karštu vandeniu § 137 liekanas (nuosėdas) užpila (vieną sykį!) ant filtro konc. amoniaku (5 cm.³). Jei nuosėdos įgauna juodos spalvos (metalinis Hg), tai rodo Hg(I) esant.

Sidabrui pažinti amoniakalinį filtratą garina iki pusės, paskui suleidžia su azoto rūgštimi iki rūgščios reakcijos (lakmus!) ir su lašu druskos rūgšties. Esant Ag, atsiranda baltos (AgCl) drumzlės.

b) Kartais pasitaiko, kad sidabro yra labai maža, sulyginant su gyvsidabriu; tokiais atvejais amoniakalinis ekstraktas, suleistas su azoto rūšgtimi, neduoda baltų drumzlių (AgCl), ir Ag lieka ant filtro. Tai įvyksta todel, kad atsipalaidavęs, amoniako poveikiu metalinis Hg redukuoja pasidariusį $[Ag(NH_3)_2]Cl$:



$$2[Ag(NH_3)_2]Cl + Hg = HgNH_2Cl + NH_4Cl + 2NH_3 + 2Ag.$$

Taigi, nepavykus aptikti Ag anksčiau nurodytu paprastu būdu ir *kilus del Ag abejonėms, tenka atlikti papildomoji operacija.*

Amoniako poveikiu pasidariusias ant filtro juodas nuosėdas ($Hg+(Ag)+NH_2HgCl$) plauna ant filtro 2-N druskos rugštimi, paskui pakartotinai veikia viena ir ta pačia prisotinto Br_2-vandens porcija (5—6 cm.[3])*), kol jau nebeliks juodų nuosėdų. Pagaliau, likusias ant filtro gelsvas nuosėdas perplauna vandeniu.

Neištirpusias Br_2-vandeny gelsvas nuosėdas perkelia į lėkštelę ir apipila konc. amoniaku; mišinį šildo 5 minutes iki 50°C, maišydami stikline lazdele ir paskui filtruoja. Filtratą išgarina iki pusės, parūgština azoto rūgštimi ir suleidžia su lašu kalio bromido tirpalo. *Esant Ag, atsiranda gelsvos* (AgBr) *drumzlės.*

Br_2-vandens ekstraktą**) garina iki mažo tūrio, visam bromui pašalinti, su likusiu skystimu atlieka Hg identifikacijos reakciją, pridėdami alavo chlorido. *Baltos, pagaliau pilkos nuosėdos rodys Hg esant.*

Reikia tačiau pastebėti, kad *tikresnis rezultatas bus pasiektas, kai Br_2-vanduo bus pavartotas grupės I analizio eigoj anksčiau, būtent dar prieš operaciją su amoniaku.* Dalykas toksai, kad metalinis Ag, kuris pasidaro, kai $AgCl+Hg_2Cl_2$ nuosėdos bus amoniako paveiktos, vis delto sunkiai tepasiduoda paverčiamas sidabro bromidu - AgBr, ir sidabro dalis gali likti palaido metalo pavidalu. Todel ir patartina AgCl ir Hg_2Cl_2 nuosėdos jau iš pat pradžių, t. y. prieš paveikus amoniaku, pakartotinai plauti ant filtro vienu ir ta pačiu prisotinto Br_2-vandens kiekiu (5—6 cm.[3]). Tuomet visas gyvsidabris ($HgBr_2$ ir $HgCl_2$ pavidalo) bus Br_2-vandens ekstrakte, o ant filtro liks tik sidabras AgBr pavidalu.

---

*) Dar geriau būtų perkelti visos juodos nuosėdos į lekštelę ir tenai šildyti drauge su druskos rugšties ir Br_2-vandens mišiniu.

**) Br_2-vandens ekstraktas ($Hg+Br_2=HgBr_2$) ir 2-N druskos rūgšties ekstraktas ($NH_2HgCl+2HCl=NH_4Cl+HgCl_2$) turėtų būti sujungti, jeigu tik norima surinkti kiek galima daugiau gyvsidabrio, kad paskui jo identifikacijos reakcija (su $SnCl_2$) būtų ryškesnė.

§ 140. PIRMOS GRUPĖS METALŲ ATSKYRIMAS IR IDENTIFIKAVIMAS.

Prie originalios tiriamos substancijos tirpalo prideda šaltos 2-N HCl nedidelį perteklių. Mišinį plaka, laiko 3—5 minutes, filtruoja.

Nuosėdos. — Grupė I: AgCl, Hg_2Cl_2, $PbCl_2$. Perplauna šalta 1-N HCl, gautąjį tirpalą prijungia prie grupių II, III, IV, V. Likusias ant filtro nuosėdas pakartotinai ekstraguoja vienu ir tuo pačiu karšto vandens kiekiu, užvirindami jį kiekvieną sykį.	**Filtratas.**— Grupės II, III, IV ir V. Rezervuoja tolesniam analiziui.

Nuosėdos. — AgCl, Hg_2Cl_2. Apipila ant filtro konc. NH_3 (5 cm.³).	**Filtratas.**— $PbCl_2$; aušinamas gali išskirti baltus kristalus=$PbCl_2$. Tirpalas padalinamas į 2 porcijas.	
	a) Mažesnę porciją suleidžia su lygiu tūriu 2% $NaHSO_3$. **Baltos drumzlės**=$PbSO_3$.	b) Didesnę porciją suleidžia su 3—4 lašais koncentruotos H_2SO_4. **Baltos nuosėdos** = =$PbSO_4$. Visą mišinį garina iki baltų H_2SO_4 garų ir paskui suleidžia su 3 — 5 cm.³ 3-N $[NH_4]C_2H_3O_2$, maišo, filtruoja. Filtratą suleidžia su 2—3 lašais K_2CrO_4. **Geltonos nuosėdos**=$PbCrO_4$.

Ant filtro lieka: juodos nuosėdos= =$Hg+(Ag)+NH_2HgCl$. Plauna 2-N HCl ir pakartotinai veikia Br_2-vandeniu.		**Filtratas.** — $Ag(NH_3)_2Cl$. Išgarina iki pusės, suleidžia su HNO_3 ir su lašu HCl. **Baltos drumzlės** = **AgCl**.
Nuosėdos.— $AgBr+AgCl$. Tirpina konc. NH_3, išgarina iki pusės, parūgština HNO_3; deda dar lašą KBr. **Gelsvos nuosėdos**=**AgBr**.	**Filtratas.**—$HgCl_2+HgBr_2$. Virina visam bromui pašalinti, suleidžia su $SnCl_2$. Baltos, paskui **pilkos nuosėdos**=**Hg**.	

Pastabos prie pirmosios grupės analizio eigos.

***§ 141.** Prie § 137.— Pasitaiko, kad į grupės I nuosėdas gali pereiti visai svetima, pašalinė substancija. Taip, antai, čia gali būti:

(i) Stibio ar bismuto oksichloridai, jei grupei I nusodinti buvo pavartota labai praskiesta druskos rūg-

štis; jų nepasidaro, jei buvo vartota 2-N ar daugiau koncentruota druskos rūgštis;

(ii) alavo(IV) ir stibio(V) oksidų hidratai;

(iii) palaida siera iš sulfidų ir tiosulfatų;

(iv) arseniko, stibio, alavo sulfidai iš atatinkamų tiodruskų;

(v) boro rūgštis iš boratų;

(vi) silicio rūgštis iš silikatų.

Komplikacijų (ii)—(vi) nebus, jei originali tiriamoji substancija buvo iš pradžių parūgštinta azoto rūgštimi, atsiradusios nuosėdos buvo nufiltruotos*) ir tik tuomet buvo veikta druskos rūgštimi.

Pridėtoji azoto rūgštis geriausia būtų išgarinti beveik sausai, o liekanos ištirpinti minimaliam vandens kieky. Reikia tačiau turėti galvoj, kad šiomis sąlygomis lengvai gali oksiduotis Hg(I), todel, jam identifikuoti, reikia iš pat pradžių atlikti su originalia substancija § 105 reakcija.

Grupės I nuosėdos ($AgCl$, Hg_2Cl_2) todel reikia gerai perplauti praskiesta (1-N) druskos rūgštimi, kadangi drauge su jomis visuomet lieka šiek tiek Ba-, Sr-, Hg(II)-, Bi-, Sb-, Sn-druskų, kurios paskui gali pakenkti grupės I analiziui.

***§ 142.** Prie § 138.— Kadangi $PbCl_2$ ne labai blogai tirpsta šaltoj praskiestoj druskos rūgšty (žiūr. § 127) tai, jei tiriamoj substancijoj Pb buvo nedaug, jis visas gali pereiti į grupių II, III, IV ir V porciją; tačiau tai nesudaro komplikacijų, nes Pb galima bus pažinti grupės II analizio eigoj.

Esant Pb mažiems kiekiams, negalima bus pastebėti $PbSO_4$ nuosėdų, kadangi jos yra mažio tūrio, todel reikia pavartoti dar ir kitas reagentas — kalio chromatas · K_2CrO_4. O amonio acetatas vartojamas tik tam, kad atskirtų $BaSO_4$, $SrSO_4$ nuosėdas, kurios vis delto galėjo susidaryti, jei grupės I nuosėdos ($AgCl$, Hg_2Cl_2, $PbCl_2$) nebuvo tinkamai perplautos: amonio acetatas tirpina $PbSO_4$, bet ne $BaSO_4$, $SrSO_4$.

***§ 143.** Prie § 139.— Bromas ir druskos rūgštis veikia $Hg+Ag+NH_2HgCl$ tokiu būdu, kad čia susidaro tirpūs $HgBr_2$, $HgCl_2$ ir netirpus $AgBr$; tačiau sidabras menkiau te-

*) Kalbamos nuosėdos galima tirti atskirai nuo visos dirbamos substancijos.

pasiduoda Br_2-vandens veikiamas, todel jo dalis gali likti palaido metalo pavidalu. Taigi patartina, mažus Ag kiekius turint, paveikti Br_2-vandeniu ne $Hg+Ag+NH_2HgCl$ juodas nuosėdas, bet Hg_2Cl_2+AgCl baltas nuosėdas; kitaip sakant, patartina iš pradžių pavartoti Br_2-vandens veikimą ir oksiduoti Hg_2Cl_2 iki $HgBr_2+HgCl_2$; o kai kalbamieji junginiai $(HgBr_2+HgCl_2)$ bus ištirpinti ir nuplauti nuo filtro, galima atlikti ir amoniako reakcija su AgBr nuosėdomis.

ANTROJI GRUPĖ — ARSENIKAS-As, STIBIS-Sb, ALAVAS-Sn, DIVALENTIS GYVSIDABRIS-Hg(II), ŠVINAS-Pb, BISMUTAS-Bi, VARIS-Cu, KADMIS-Cd, AUKSAS-Au.

§ **144.** Antros analitinės grupės metalų jonai — $\overset{+++}{As}$, $\overset{+++}{Sb}$, $\overset{++}{Sn}$, $\overset{++++}{Sn}$, $\overset{++}{Bi}$, $\overset{++}{Hg}$, $\overset{++}{Cu}$, $\overset{++}{Cd}$, $\overset{++}{Pb}$, $\left(\overset{+++}{Au}\right)$— pasižymi tuo, kad jų sudarytieji sulfidai menkai tetirpsta praskiestose rūgštyse ir gali pasidaryti, hidrosulfidui - H_2S veikiant rūgščiame tarpe (skirtumas tarp antrosios ir trečiosios grupės). Antra vertus, antrosios grupės metalų jonai nesudaro netirpių chloridų*) (skirtumas tarp pirmosios ir antrosios grupės).

Taigi, hidrosulfidas - H_2S rūgščiame tarpe yra čia grupės reagentas; ir tikrai: visi kitų analitinių grupių kationai, atskyrus pirmosios grupės kationus, nepadaro, hidrosulfido - H_2S veikiami, netirpių nuosėdų.

§ **145. Metalų sulfidų nusodinimo teorija.** — Jei veiksime hidrosulfidu-H_2S praskiestą vandeninį tirpalą, turintį tokių, antai, kationų: $\overset{++}{Hg}$, $\overset{++}{Cu}$, $\overset{++}{Pb}$, $\overset{++}{Co}$, $\overset{++}{Zn}$, pasidaro HgS, CuS, PbS, ZnS, MnS nuosėdų. Tiesa, vieni sakytųjų kationų ($\overset{++}{Zn}$, $\overset{++}{Mn}$) toli gražu nevisai išeina čia nuosėdomis, tačiau kiti ($\overset{++}{Hg}$, $\overset{++}{Cu}$, Pb) — gana greitai ir gerai. Jei dabar į tirpalą dar pridėsime konc. druskos rūgšties - HCl ir, būtent, 25 cm.^{3} į vieną tirpalo litrą, eitų nuosėdomis tik Hg-, Cu-, Pb - sulfidai; vadinasi, tokiomis sąlygomis (parūgštinus tirpalą) susidaro tik

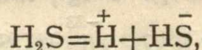
*) Švinas sudaro chloridą - $PbCl_2$, kuris ne labai tirpsta vandeny, todel šis metalas priskiriamas ir prie pirmos ir prie antros grupės.

tu metalų sulfidai, kurie pridera prie pirmos ar antros analitinės grupės; o kationai Co^{++}, Zn^{++}, kurie pridera prie antros analitinės grupės, lieka tirpale.

Norint paaiškinti, kad ir visai schematiškai, hidrosulfido-H_2S anksčiau pažymėtą veikimą tenka atsižvelgti: (i) į hidrosulfido-H_2S elektrolitinę disociaciją, (ii) į metalų tirpingumo sandaugos skaičius.

(i) Hidrosulfido elektrolitinė disociacija. — Hidrosulfidas yra silpna dihidrinė rūgštis (žiūr. §§ 12, 14).

Pirmoji hidrosulfido disociacijos konstanta: $K_1 = \frac{[H^{+}].[HS^{-}]}{[H_2S]}$, kuri atatinka pirmąją disociacijos stadiją:

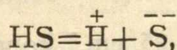


$$H_2S = H^{+} + HS^{-},$$

yra gana mažas skaičius, būtent, 6.10^{-8}.

Antroji hidrosulfido disociacijos konstanta: $K_2 = \frac{[S^{--}].[H^{+}]}{[HS^{-}]}$,

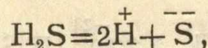
kuri atatinka antrąją, disociacijos stadiją:



$$HS = H^{+} + S^{--},$$

yra dar mažesnis skaičius, būtent, $1{,}2.10^{-15}$.

Tokiu būdu gauname, kad disociaciją:



$$H_2S = 2H^{+} + S^{--},$$

atatinka visai mažas disociacijos konstantos: $K = \frac{[H^{+}]^2.[S^{--}]}{[H_2S]}$,

skaičius. Ir tikrai:

$$K_1.[H_2S] = [H^{+}].[HS^{-}],$$

$$K_2.[HS^{-}] = [H^{+}].[S^{--}];$$

iš čia eina: $K_1.K_2.[H_2S] = [H^{+}]^2.[S^{--}]$,

arba: $K_1.K_2 = K = \frac{[H^{+}]^2.[S^{--}]}{[H_2S]}$,

ir $K = 6.10^{-8}.1{,}2.10^{-15} = 7{,}2.10^{-23}$.

Pasinaudodami lygtimi:

$$7{,}2.10^{-23} = \frac{[\overset{+}{H}]^2 . [\overset{--}{S}]}{[H_2S]},$$

$$\text{arba: } [\overset{--}{S}] = \frac{7{,}2.10^{-23} . [H_2S]}{[\overset{+}{H}]^2},$$

galime pigiai suskaičiuoti $[\overset{--}{S}]$, jei tik žinomos $[\overset{+}{H}]$ ir $[H_2S]$.

Paimsime, pavyzdžiui, 0,2-N H_2S tirpalą *). Tokiame tirpale sveikų hidrosulfido - H_2S molekulų koncentracija, apytikriai imant **), yra 0,1 (0,1 grammolekulos viename litre), o $[\overset{+}{H}]$ yra $10^{-4,1}$ (žiūr. § 13 lentelę). Taigi, tokiame H_2S tirpale:

$$[\overset{--}{S}] = \frac{7{,}2.10^{-23} . [H_2S]}{[\overset{+}{H}]^2} = 10^{-15} \text{ (apytikriai).}$$

V a d i n a s i, g r y n a m e 0,2-N H_2S v a n d e n i n i a m e t i r p a l e $[\overset{--}{S}] = 10^{-15}$.

Bet jei H_2S tirpalą suleisime su stipria rūgštimi, $[\overset{--}{S}]$ turės sumažėti.

Taip, antai, suleidę 25 cm.³ konc. HCl su 1 litru vandens, gauname, apytikriai, 0,25-N HCl. Jei dabar viename litre tokio HCl tirpalo būtų ištirpinta dar hidrosulfido - H_2S 0,1 grammolekulos, tai:

$$[\overset{--}{S}] = \frac{7{,}2.10^{-23} . [H_2S]}{[\overset{+}{H}]^2} = 10^{-22} \text{ (apytikriai).}$$

V a d i n a s i, 0,2-N H_2S i r 0,25 - N HCl m i š i n y $[\overset{--}{S}] = 10^{-22}$.

Tokiu būdu gauname, kad 0,25-N HCl ir 0,2-N H_2S mišiny $[\overset{--}{S}]$ yra, apytikriai imant, 10000000 kartų mažesnė, kaip grynam 0,2-N H_2S tirpale. Aiškus dalykas, neutralizuojant H_2S ir HCl mišinį, $[\overset{--}{S}]$ ims augti, o pridedant HCl daugiau—slūgti.

*) 18°C prisotinto H_2S tirpalo koncentracija yra 0,24-N (0,12 grammolekulos viename litre).

**) H_2S truputį susiskaido į savo jonus, tačiau gana menkai, todel be didelės klaidos galime čia laikyti, kad $[H_2S] = 0{,}1$.

(ii) Metalų sulfidų tirpingumo sandaugos skaičiai — $[\overset{++}{Me}].[\overset{--}{S}] = P_{MeS}$ — yra įvairūs destis kuris sulfidas ir yra kartais labai maži.

Pavyzdžiai.

Metalų sulfidai.	HgS	CuS	PbS	ZnS	MnS
Tirpingumo sandaugos - P_{MeS} skaičiai.	4.10^{-53}	$8,5.10^{-45}$	1.10^{-29}	1.10^{-24}	$1,4.10^{-15}$

Iš lentelės davinių pigu suskaičiuoti, kurioms metalų jonų koncentracijoms esant, pasidaro metalų sulfidų nuosėdų, jei H_2S koncentracija būtų 2-N (1 grammolekula viename litre).

Ir tikrai, paėmę, sakysime, MnS ir atsimindami, kad sulfido jonų koncentracija - $[\overset{--}{S}]$ 2-N H_2S tirpale yra, apytikriai imant, 10^{-15} (gramjono viename litre), gauname:

$$[\overset{++}{Mn}][\overset{--}{S}] = 1,4.10^{-15},$$

$$\text{arba: } [\overset{++}{Mn}].10^{-15} = 1,4.10^{-15};$$

iš čia eina: $[\overset{++}{Mn}] = 1,4$ (gramjono viename litre). Kitaip sakant, jei dirbamame tirpale $[\overset{++}{Mn}]$ būtų didesnė kaip 1,4 (gramjono viename litre), imtų eiti nuosėdomis mangano sulfidas - MnS.

Bet jei, sakytame tirpale ($\overset{++}{Mn}$, H_2S) būtų dar ir 0,25-N druskos rūgšties, tuomet $[\overset{--}{S}]$ nuslūgtų iki 10^{-22} (gramjono viename litre); tos priežasties dėliai mangano sulfido tirpingumo sandauga - P_{MnS} negalėtų būti pasiekta, vadinasi, nuosėdų negalėtų jau atsirasti. Ir tikrai, iš lygties:

$$[\overset{++}{Mn}.]10^{-22} = 1,4.10^{-15},$$

eina, kad $[\overset{++}{Mn}]$ turėtų būti didesnė, kaip $1,4.10^{7}$ (gramjonų viename litre), kas visai neįvykdoma *).

*) Svarbu, be to, pažymėti, kad didesnių koncentracijų tirpalams visai negalima taikinti tirpingumo sandaugos dėsnio.

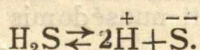
Tačiau, jei mes paimtume kito metalo sulfido, sakysime CuS, pavyzdį, tai HCl iki tam tikros koncentracijos nekliudys sulfidui susidaryti. Ir tikrai, juk del vario sulfido turime:

$$[Cu^{++}].[S^{--}] = P_{CuS} = 8{,}5.10^{-45}.$$

Iš čia eina, kad ir tais atvejais, kai $[S^{--}] = 10^{-22}$ (tokia, apytikriai imant, sulfido jonų koncentracija - $[S^{--}]$ susidaro 0,2-N H_2S ir 0,25-N HCl mišiny), jau minimalios vario jono koncentracijos - $[Cu^{++}]$, būtent, pradedant nuo $8{,}5.10^{-23}$ (gramjono viename litre), užtenka vario sulfido tirpingumo sandaugai pasiekti. Kitaip sakant, kai tirpale (kuriame be 0,2-N H_2S yra dar 0,25-N HCl) vario druskos koncentracija bus didesnė kaip 17.10^{-23} - N $\left([Cu^{++}] > 8{,}5.10^{-23}\right)$, galima laukti pasidarant vario sulfido - CuS nuosėdų.

Taigi, turėdami galvoj: (i) hidrosulfido - H_2S elektrolitinę disociaciją ir (ii) metalų sulfidų tirpingumo sandaugos skaičius, prieiname išvadą, kad **hidrosulfidas - H_2S parūgštinitame tarpe yra tinkamas reagentas antrajai analitinei grupei atskirti nuo trečiosios.**

Ir tikrai. Metalų sulfidų nuosėdoms išskirti reikalinga yra, bendrai imant, tam tikra sulfido jonų koncentracija - $[S^{--}]$, kad būtų pasiekta atatinkama tirpingumo sandauga. O kalbamieji sulfido jonai - S^{--} pasidaro reakcijoj:



$$H_2S \rightleftarrows 2H^{+} + S^{--}.$$

Tačiau H_2S yra silpnas elektrolitas, vadinasi, jo prigimtis yra tokia, kad jo jonai $\left(H^{+} \text{ ir } S^{--}\right)$ negali koegzistuoti vieni greta kitų bent kiek didesnėmis koncentracijomis ir ima asociuotis, sudarydami sveikas hidrosulfido - H_2S molekulas. Tokia H^{+} ir S^{--} jonų asociacija ypač ryškiai pasireiškia jei, sakysime, į hidrosulfido - H_2S vandeninį tirpalą įvesime hidrogeno jonų - H^{+}, kitaip sakant, jei pridėsime rūgšties: HCl, H_2SO_4, CH_3CO_2H ir t. t. Aiškus dalykas, kad sulfido jonų koncentracija - $[S^{--}]$ galima čia sumažinti ar padidinti iki reikiamų ribų, nes tai pareina nuo

įvedamųjų hidrogeno jonų - $\overset{+}{H}$ kiekio. Taigi, lengva bus tiek sumažinti sulfido jonų koncentracija - $[\overset{--}{S}]$, kad jos jau nebeužtektų metalų sulfidų: CoS, NiS, ZnS, FeS, MnS, tirpingumo sandaugai patenkinti, bet dar pakaktų tokių, antai, metalų, kaip Ag, Hg, Pb, As, Sb, Sn, Bi, Cu, Cd (Au) sulfidams susidaryti. Pasirodo, kad 0,25-N HCl ir 0,2-N H_2S mišiny, yra, bendrai imant, tokia sulfido jonų koncentracija - $[\overset{--}{S}]$, kad gali (paprastoj temperatūroj) susidaryti sulfidai tokių metalų: Ag, Hg, Pb, As, Sb, Sn, Bi, Cu, Cd, tačiau metalų: Co, Ni, Zn, Fe, Mn, Cr, Al sulfidų sakytomis sąlygomis nepasidaro.

§ 146. Reikia pažymėti, kad veikiant hidrosulfidu - H_2S metalų druskų tirpalą, metalų sulfidų išsiskyrimas gali eiti atskiromis, skirtingomis stadijomis; galima, antai, manyti, kad tam tikrais atvejais susidaro metalų hidrosulfidai, kurių tirpingumas bus kitoks, kaip normalių metalų sulfidų; be to, ištisa eilė druskų, hidrosulfidui - H_2S veikiant, sudaro iš pradžių gana painios sudėties nuosėdas, pavyzdžiui: $nMeS.mMeX_2$ ir t.t. Toliau, metalų sulfidų, kad ir normalių, tirpingumas pareina nuo to, kokiomis sąlygomis yra vykdomas nusodinimas, kadangi šių sulfidų gali būti įvairių modifikacijų, o kiekvieną modifikaciją atatinka skirtingas, jai charakteringas tirpingumas.

Daug komplikacijų susidaro ir todel, kad dažnai įvyksta vadinamasis indukuojamasis nusodinimas. P a v y z d ž i a i.

a) Esant drauge vario ir geležies druskoms, nuolat eina nuosėdomis kartu su vario sulfidu ir geležies sulfidas. Tai įvyksta dargi gerokai parūgštintam tirpale (gali būti iki 3-N druskos rūgšties). Tiesa, vario poveikiu tik nedidelė dalis visos esamos geležies eina nuosėdomis.

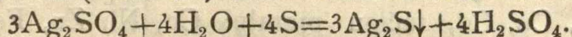
b) Esant drauge vario ir geležies druskoms, dalinai eina nuosėdomis kartu su vario sulfidu ir cinko sulfidas, jei tirpalas būtų ne labai rūgštus (iki 0,6-N sieros rūgšties)*).

c) Jeigu nusodinti kartu gyvsidabrio ir kadmio sulfidus, tai iš tokių nuosėdų rūgštys menkai teekstraguoja kadmį, nors

*) Praktikantui tenka padaryti iš to tokia išvada: atskiriant antrosios grupės metalų sulfidus, reikia veikti hidrosulfidu iš pradžių stipriau parūgštintame tirpale ir tik po to dirbamasis mišinys praskiesti; praskiestą mišinį paskui vėl veikia hidrosulfidu. Tokiu būdu galima bus išvengti vario, gyvsidabrio, dalinai alavo, indukuojamojo poveikio.

šiaip grynas kadmio sulfidas nesunkiai tirpsta rūgštyse. Antra vertus, nusodinus kartu gyvsidabrio ir kadmio sulfidus, gyvsidabris nesiduoda natrio sulfidu ekstraguojamas iš tokių nuosėdų, nors šiaip grynas gyvsidabrio sulfidas ištirpsta natrio sulfide.

Pagaliau, tenka pažymėti, kad metalų sulfidų susidaro kartais ir nedalyvaujant sulfido jonams - $\overline{\overline{S}}$. Taip, antai, metalinis gyvsidabris, polisulfidų veikiamas, duodasi paverčiamas sulfidu, palaida (koloidali) siera veikia sidabro sulfatą:



$$3Ag_2SO_4+4H_2O+4S=3Ag_2S\downarrow+4H_2SO_4.$$

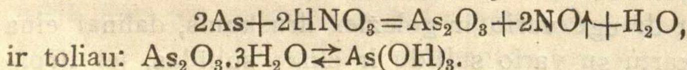
Visa tai verčia manyti, kad sulfidų susidarymo procesas gali eiti įvairiais keliais ir § 145 išdėstyta sulfidų nusodinimo teorija yra tik (labai naudinga) schema, kuri, įgalindama šiek tiek orientuotis šiame klausime, dar neapima viso reiškinio.

§ 147. Antrosios analitinės grupės suskirstymas į dalis. — Antrosios analitinės grupės metalai suskirstomi į dvi dali: viena dalis—„alavo grupė“, arba dar „grupė II A“, apima metalus As, Sb, Sn, kurių sulfidai ištirpsta amonio polisulfide - $[NH_4]_2S_x$; antroji dalis — „vario grupė“, arba dar „grupė II B“, apima metalus Hg(II), Pb, Bi, Cu, Cd, kurių sulfidai netirpsta amonio polisulfide - $[NH_4]_2S_x$.

Be to, šiek tiek atskirai stovi antrosios analitinės grupės narys — Au.

ARSENIKAS - As.

§ 148. Azoto rūgštis, kad ir praskiesta, veikia metalinį arseniką:

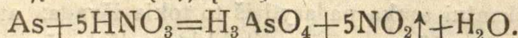


$$2As+2HNO_3=As_2O_3+2NO\uparrow+H_2O,$$

ir toliau: $As_2O_3.3H_2O\rightleftarrows As(OH)_3$.

Pasidaręs arseniko (III) hidroksidas - $As(OH)_3$ ne labai tirpsta vandeny, bet gerai — rūgštyse bei amoniake.

Konc. azoto rūgštis tirpina metalinį arseniką, oksiduodama jį iki As(V); pavyzdžiui:



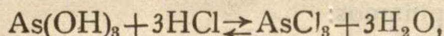
$$As+5HNO_3=H_3AsO_4+5NO_2\uparrow+H_2O.$$

Pasidariusi čia arseniko rūgštis - H_3AsO_4 tirpsta vandeny.

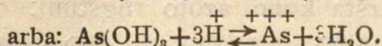
Savo junginiuose arsenikas būna trivalentis ir pentavalentis (As(III) ir As(V)).

Trivalenčio arseniko - As(III) reakcijos.

§ **149.** Rūgščių veikimas.— Mineralinės rūgštys, o ypač druskos rūgštis - HCl, tirpina arseniko(III) oksidą - As_2O_3 ir jo hidratus - $As_2O_3.nH_2O$; taip, antai:



$$As(OH)_3+3HCl \rightleftarrows AsCl_3+3H_2O,$$

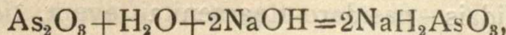


arba: $As(OH)_3+3\overset{+}{H} \rightleftarrows \overset{+++}{As}+3H_2O.$

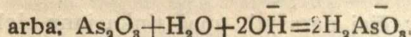
Pastaba.— Antra vertus, reikia pažymėti, kad vanduo veikia, ir net labai smarkiai, arseniko(III) chloridą; tokiu būdu anksčiau sakytoji reakcija: $As(OH)_3+3HCl \rightleftarrows AsCl_3+3H_2O$, yra apverčiamoji ir turi didelio palinkimo eiti apatinio iešmelio kryptimi. Taigi norint, kad šioj pusiausviroj būtų bent kiek daugiau arseniko(III) chlorido, reikia kiek galima daugiau padidinti druskos rūgšties koncentracija ir sumažinti palaido vandens kiekis*).

Arseniko(III) bromidas sunkiau tesiduoda hidrolizuojamas.

§ **150.** Šarmų veikimas.— Šarmai ir amoniakas tirpina arseniko(III) oksidą bei jo hidratus:

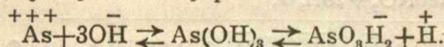


$$As_2O_3+H_2O+2NaOH=2NaH_2AsO_3,$$



arba: $As_2O_3+H_2O+2\overset{-}{OH}=2H_2\overset{-}{AsO_3}.$

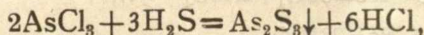
Pastaba.— (i) Be anionų $H_2\overset{-}{AsO_3}$, čia gali susidaryti anionai $\overset{-}{AsO_2}$. (ii) Kadangi arseniko hidroksidas tirpsta ir šarmuose, pasidarant anionams $H_2\overset{-}{AsO_3}$ ir $\overset{-}{AsO_2}$, ir rūgštyse, pasidarant kationams $\overset{+++}{As}$, tai iš to eina, kad jis pridera prie amfoterinių hidroksidų, vadinasi, jo elektrolitinė disociacija vyksta dvejopu būdu:



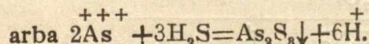
$$\overset{+++}{As}+3\overset{-}{OH} \rightleftarrows As(OH)_3 \rightleftarrows \overset{-}{AsO_3H_2}+\overset{+}{H}.$$

Rūgštims veikiant, disociacija vyksta apatinio iešmelio kryptimi o šarmams veikiant — viršutinio iešmelio kryptimi.

§ **151.** Hidrosulfido - H_2S veikimas. — Parūgštintame tirpale pasidaro geltonas arseniko(III) sulfidas - As_2S_3; taip, antai:



$$2AsCl_3+3H_2S=As_2S_3\downarrow+6HCl,$$



arba $2\overset{+++}{As}+3H_2S=As_2S_3\downarrow+6\overset{+}{H}.$

Pastaba.— (i) Arseniko(III) sulfidas - As_2S_3 išsiskiria geltonomis nuosėdomis tuomet, kai dirbamame tirpale yra daug rūgšties; o neutraliame tirpale nuosėdų, bendrai imant, nepasidaro: susidaro ko-

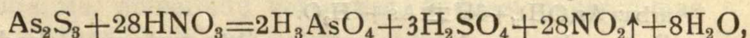
*) Tai galima atlikti, pridedant konc. H_2SO_4, kieto $CaCl_2$ ir t. t.

loidalus arseniko(III) sulfido tirpalas. Parūgštinant tokį koloidalų tirpalą, įvyksta koaguliacija ir geltonos nuosėdos tuojau atsiranda.

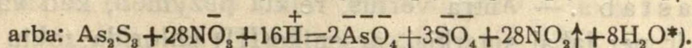
Arseniko(III) sulfidui visam išeiti nuosėdomis, reikalinga, kad tirpale būtų rūgšties ne mažesnės, kaip 2-N koncentracijos.

A r s e n i k o(III) s u l f i d o - As_2S_3 n u o s ė d ų s a v y b ė s.— Duodasi tirpinamos:

(i) Kai bus paveiktos karšta konc. azoto rūgštimi:



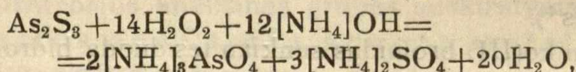
$$As_2S_3+28HNO_3=2H_3AsO_4+3H_2SO_4+28NO_2\uparrow+8H_2O,$$



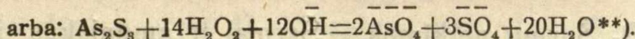
arba: $As_2S_3+28NO_3^{-}+16H^{+}=2AsO_4^{---}+3SO_4^{--}+28NO_2\uparrow+8H_2O$*).

(ii) Kai bus paveiktos konc. druskos rūgštimi drauge su kietu kalio chloratu - $KClO_3$; arsenikas čia duodasi oksiduojamas iki pentavalenčio — H_3AsO_4.

(iii) Kai bus paveiktos hidroperoksidu - H_2O_2 amoniakaliniame tarpe ar natrio peroksidu - Na_2O_2:



$$As_2S_3+14H_2O_2+12[NH_4]OH=$$
$$=2[NH_4]_3AsO_4+3[NH_4]_2SO_4+20H_2O,$$



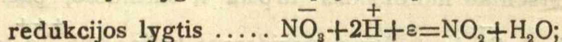
arba: $As_2S_3+14H_2O_2+12OH^{-}=2AsO_4^{---}+3SO_4^{--}+20H_2O$**).

(iv) Kai bus paveiktos šarmingų metalų bei amonio sulfidais ar polisulfidais — pasidaro tioarsenitai, event. tioarsenatai:

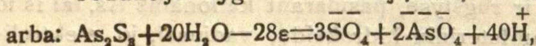
*) Šiai gana sudėtingai lygčiai parašyti, ypač tinka jonų-elektronų metodas (žiūr. § 42).



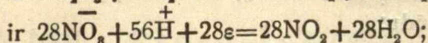
Oksidacijos lygtis .... $As_2S_3+20H_2O-28\varepsilon=3SO_4^{--}+2AsO_4^{---}+40H^{+}$;



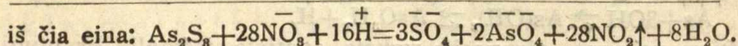
redukcijos lygtis ..... $NO_3^{-}+2H^{+}+\varepsilon=NO_2+H_2O$;



arba: $As_2S_3+20H_2O-28\varepsilon=3SO_4^{--}+2AsO_4^{---}+40H^{+}$,

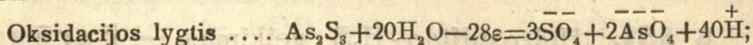


ir $28NO_3^{-}+56H^{+}+28\varepsilon=28NO_2+28H_2O$;

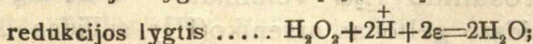


iš čia eina: $As_2S_3+28NO_3^{-}+16H^{+}=3SO_4^{--}+2AsO_4^{---}+28NO_2\uparrow+8H_2O$.

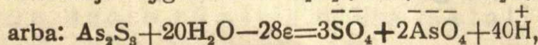
**) Ir šiuo atveju gana naudinga būtų pasinaudoti jonų-elektronų metodu.



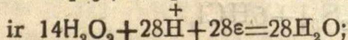
Oksidacijos lygtis .... $As_2S_3+20H_2O-28\varepsilon=3SO_4^{--}+2AsO_4^{---}+40H^{+}$;



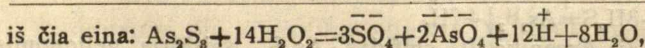
redukcijos lygtis ..... $H_2O_2+2H^{+}+2\varepsilon=2H_2O$;



arba: $As_2S_3+20H_2O-28\varepsilon=3SO_4^{--}+2AsO_4^{---}+40H^{+}$,

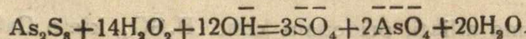


ir $14H_2O_2+28H^{+}+28\varepsilon=28H_2O$;

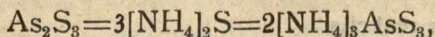


iš čia eina: $As_2S_3+14H_2O_2=3SO_4^{--}+2AsO_4^{---}+12H^{+}+8H_2O$,

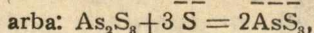
bet kadangi reakcija eina šarmingame tarpe, tai hidrogeno jonai-H^{+}, hidroksilo jonų - OH^{-} veikiami, turi pranykti:



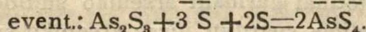
$$As_2S_3+14H_2O_2+12OH^{-}=3SO_4^{--}+2AsO_4^{---}+20H_2O.$$



$$As_2S_3=3[NH_4]_2S=2[NH_4]_3AsS_3,$$

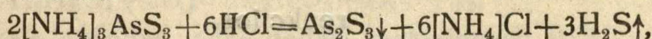


arba: $As_2S_3+3\overset{--}{S}=2\overset{---}{AsS_3},$

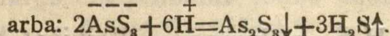


event.: $As_2S_3+3\overset{--}{S}+2S=2\overset{---}{AsS_4}.$

P a s t a b a.— Šarmingųjų metalų bei amonio arsenitai ir arsenatai yra tirpūs junginiai; jie egzistuoja tik šarmingame ar neutraliame tarpe, o rūgščiame jie tuojau išyra, išskirdami geltonas nuosėdas:

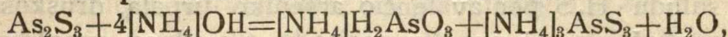


$$2[NH_4]_3AsS_3+6HCl=As_2S_3\downarrow+6[NH_4]Cl+3H_2S\uparrow,$$

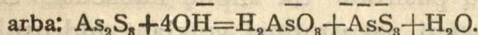


arba: $2\overset{---}{AsS_3}+6\overset{+}{H}=As_2S_3\downarrow+3H_2S\uparrow.$

(v) Kai bus paveiktos šarmais ar amoniaku:



$$As_2S_3+4[NH_4]OH=[NH_4]H_2AsO_3+[NH_4]_3AsS_3+H_2O,$$



arba: $As_2S_3+4\overset{-}{OH}=H_2\overset{-}{AsO_3}+\overset{---}{AsS_3}+H_2O.$

(vi) Kai bus paveiktos a m o n i o k a r b o n a t u-$[NH_4]_2CO_3$: amonio karbonatas vandeniniam tirpale visuomet šiek tiek hidrolizuojasi, patiekdamas amoniako (žiūr. § 91 past.), o šio veikiamas arseniko sulfidas ištirpsta, kaip tai anksčiau jau pažymėta.

§ **152.** — **Hidrosulfido - H_2S reakcija tinka arsenikui aptikti:** jau 1 mgr. arseniko 10 — 15 cm.[3] stipriai parūgštinto druskos rūgštimi tirpalo duoda teigiamųjų nurodymų — atsiranda geltonų As_2S_3 nuosėdų.

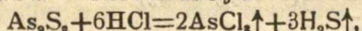
Kad šioji reakcija būtų jautri, patartina vartoti hidrosulfido - H_2S dujas, bet ne vandeninį tirpalą; praleidus hidrosulfido - H_2S srovę 2—3 minutes, skystimas reikalinga pašildyti iki 80°C, paskui ataušinti ir vėl veikti hidrosulfido - H_2S dujomis.

P a s t a b a. — (i) Kitiems reikalams (beveik visuomet) galima vartoti ir hidrosulfido - H_2S vandeninis tirpalas.

(ii) Jei dirbamame tirpale būtų 7-N ar aukštesnės koncentracijos druskos rūgštis, tai, veikiant H_2S dujomis, eitų nuosėdomis tik arseniko sulfidas, o kitų metalų sulfidų tokiomis sąlygomis negali susidaryti.

§ **153. Trivalenčio arseniko - As(III) junginių lakumas.**— Trivalenčio arseniko junginiai, o y p a č a r s e n i k o(III) c h l o r i d a s i r a r s e n i k o(III) b r o m i d a s y r a l a k ū s, todel virinant arseniko junginių tirpalus, kuriuose yra daug chloridų (HCl, $CaCl_2$ ir t. t.) ar bromidų (HBr, KBr ir t. t.), galima visai išlakdinti arsenikas. Bet iš savo praskiestų tirpalų arsenikas sunkiau tesiduoda pašalinamas; taip, antai, išgarinant tirpalą, kuriame buvo 1-N druskos rūgšties, iki pusės, tik 0,001 (maždaug) dalis viso tirpale esamo arseniko išeina garais. Tačiau arseniko lakumas iš konc. druskos rūgšties tirpalo yra labai didelis.

Pastaba. — Nors reakcija:

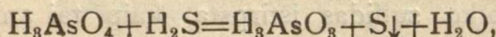


$$As_2S_3 + 6HCl = 2AsCl_3\uparrow + 3H_2S\uparrow,$$

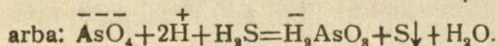
vyksta labai menkai, tačiau, pakartotinai garinant arseniko sulfido nuosėdas su konc. druskos rūgštimi, galima suardyti visas arseniko sulfidas ir išlakdinti visas arsenikas, chlorido - $AsCl_3$ pavidalu.

Pentavalenčio arseniko - As(V) (arsenato jonų - AsO_4^{---}) reakcijos.

§ 154. Hidrosulfido - H_2S veikimas. — Veikiant hidrosulfidu - H_2S pentavalenčio arseniko tirpalą, druskos rūgštimi parūgštintą, iš pradžių pasirodo tik silpnų nuosėdų. Šildant mišinį (iki 80°C) ir paskui pakartotinai veikiant hidrosulfidu - - H_2S, išeina daugiau arseniko sulfido nuosėdų; kartu su šiuo atsiranda daugiau ir palaidos sieros, einant, antai, tokia reakcija:



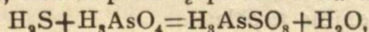
$$H_3AsO_4 + H_2S = H_3AsO_3 + S\downarrow + H_2O,$$



arba: $AsO_4^{---} + 2H^{+} + H_2S = H_2AsO_3^{-} + S\downarrow + H_2O.$

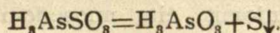
Pasidaręs trivalentis arsenikas jau lengviau duodasi hidrosulfido - H_2S nusodinamas. Taigi, veikiant arsenato tirpalą hidrosulfidu - H_2S, iš pradžių didelis kiekis reagento sunaudojamas tam, kad redukuotų pentavalentį arseniką - As(V) iki trivalenčio - As(III).

Kalbamoji redukcijos reakcija vyksta gana komplikuotu būdu; galima manyti, kad iš pradžių pasidaro čia monotioarsenato:



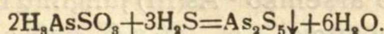
$$H_2S + H_3AsO_4 = H_3AsSO_3 + H_2O,$$

kuris iš lėto skaidosi:



$$H_3AsSO_3 = H_3AsO_3 + S\downarrow.$$

Didelio H_2S kiekio poveikiu monotioarsenatas paverčiamas arseniko(V) sulfidu - As_2S_5:

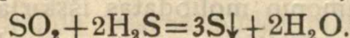


$$2H_3AsSO_3 + 3H_2S = As_2S_5\downarrow + 6H_2O.$$

Arseniko(V) sulfido - As_2S_5 savybės. — Reaguoja su konc. HNO_3, $HCl + KClO_3$ mišiniu, H_2O_2, $[NH_4]_2S$, NH_3, šarmais, panašiai, kaip ir arseniko(III) sulfidas - As_2S_3.

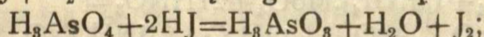
Pastaba. — Kadangi pentavalentis arsenikas vis delto sunkiai duodasi nusodinamas, tai tais atvejais, kai nėra galima pasinaudoti hidrosulfido - H_2S dujomis, patartina pirmiau redukuoti pentavalentis arsenikas iki trivalenčio ir tik po to veikti hidrosulfido - H_2S vandeniniu tirpalu. Redukcija pigiau galima įvykdyti, pavartojus: (i) SO_2, (ii) $[NH_4]J + H_2S$.

(i) $H_3AsO_4+SO_2+H_2O=As(OH)_3+H_2SO_4$. Redukcijos reakciją užbaigus, reikalinga likęs sieros 2 - oksidas - SO_2 pašalinti, skystimą pavirinus; o jei liktų tirpale sieros 2 - oksido, tai paskui, tirpalą veikiant hidrosulfidu, pasidarytų palaidos sieros:



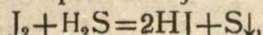
$$SO_2+2H_2S=3S\downarrow+2H_2O.$$

(ii) L a b a i p a t o g u redukcijos reakcija atlikti, pavartojus $[NH_4]J+H_2S$ veikimą rūgščiame tarpe:



$$H_3AsO_4+2HJ=H_3AsO_3+H_2O+J_2;$$

pasidaręs čia palaidas jodas dedasi reakcijon su H_2S:

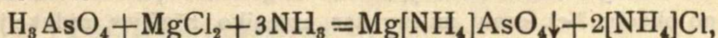


$$J_2+H_2S=2HJ+S\downarrow,$$

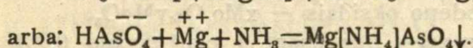
o pasidaręs palaidas hidrojodidas - HJ toliau reaguoja su arseniko rūgštimi - H_3AsO_4.

R e a k c i j o s a t l i k i m a s. — Į stipriai parūgštintą druskos rūgštimi dirbamąjį tirpalą pila 5—10 lašų 1-N amonio jodido - $[NH_4]J$ tirpalo, veikia hidrosulfido - H_2S vandeniniu tirpalu (kiek galima daugiau pasotintu), mišinį šildo iki 80°C ir paskui vėl veikia hidrosulfido - H_2S vandeniniu tirpalu.

§ 154. Reakcija su magnio druskomis. — Magnio druskų, amoniako - NH_3 ir amonio chlorido - $[NH_4]Cl$ *) mišinys išskiria kristalinėmis nuosėdomis baltą magnio amonio fosfatą - $Mg[NH_4]AsO_4$:



$$H_3AsO_4+MgCl_2+3NH_3=Mg[NH_4]AsO_4\downarrow+2[NH_4]Cl,$$

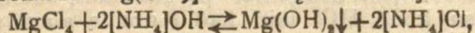


arba: $\overset{--}{HAsO_4}+\overset{++}{Mg}+NH_3=Mg[NH_4]AsO_4\downarrow$.

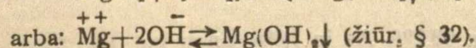
R e a k c i j o s a t l i k i m a s. — Dirbamasis tirpalas suleidžiamas su amoniaku iki šarmingos reakcijos, paskui dar su 0,5 — 1 cm.³ konc. amoniaku; po to pila l a š a i s truputį magnio druskos ir amonio chlorido mišinio. Visas mišinys purtinamas ir atidedamas į šalį 10—15 minutėms. Esant nors ir labai mažiems arsenato kiekiams (iki 0,5 mgr. arseniko), atsiranda baltų, smulkių kristalinių nuosėdų (karstų ir žvaigždžių pavidalo).

P a s t a b a. — $Mg[NH_4]AsO_4$ dažnai sudaro persotintus tirpalus; tam išvengti ir kristalizacijos procesui sužadinti, pa-

*) Amonio chloridas - $[NH_4]Cl$ reikalingas, kad galima būtų išvengti magnio hidroksido - $Mg(OH)_2$ nuosėdų iš reakcijos:



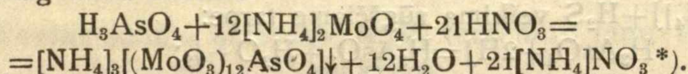
$$MgCl_2+2[NH_4]OH\rightleftarrows Mg(OH)_2\downarrow+2[NH_4]Cl,$$



arba: $\overset{++}{Mg}+2\overset{-}{OH}\rightleftarrows Mg(OH)_2\downarrow$ (žiūr. § 32).

tariama purtinti dirbamąjį mišinį ir trinti lazdele mėgintuvėlio sieneles.

§ 155. Reakcija su amonio molibdatu. — Ištirpintas azoto rūgšty amonio molibdatas išskiria geltonas kristalines amonio molibdeno rūgšties arsenato nuosėdas, einant maždaug tokia schema:



$$H_3AsO_4+12[NH_4]_2MoO_4+21HNO_3=$$
$$=[NH_4]_3[(MoO_3)_{12}AsO_4]\downarrow+12H_2O+21[NH_4]NO_3\ *).$$

Reakcijos atlikimas.— 1—2 lašu tiriamojo skystimo suleidžia su 1 cm.³ reagento ir truputį šildo*); esant arsenatui, kuriam laikui praslinkus, atsiranda geltonos kristalinės nuosėdos.

Pastaba.—Reakcija yra labai jautri, tačiau dirbamajame tirpale neturi būti chloridų, taip pat vynuogių rūgšties ir tokių organinių junginių, kurie galėtų paveikti kaipo reduktoriai.

§ 156. Reakcija su amonio molibdatu ir alavo (II) chloridu. — Suleidžiant keletą lašų prisotinto amonio molibdato - $[NH_4]_2MoO_4$ vandeninio tirpalo su tiriamuoju skystimu ir pridedant paskui alavo (II) chlorido, atsiranda mėlyna spalva, kuri nepranyksta, jei tirpale tikrai būtų arseniko rūgšties nors ir minimalūs kiekiai. Kad mėlyna spalva išeitų aiškesnė, dirbamasis mišinys suplakamas dar su amilo alkoholiu.

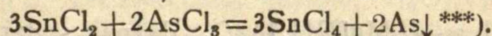
Reakcijos mechanizmas.— Alavo (II) chloridas veikia amonio molibdatą, redukuodamas jį iki rusvai geltonos spalvos žemesnių molibdeno oksidų, bet, esant mišiny dar arseniko rūgšties, redukcijos reakcija sustoja ties mėlynais molibdeno oksidais — $xMo_2O_5 \cdot yMoO_3$.

Reakcijos jautrumas.— Dar esant 1 cm.³ tirpalo 0,001 mgr. arseniko (arsenato pavidalo), reakcija pasiseka.

Pastaba.— Fosforo rūgštis taip pat reaguoja su amonio molibdatu.

Bendrosios arseniko reakcijos.

§ 157. Bettendorf'o reakcija. — Suleidžiant tiriamąjį tirpalą su dideliu pertekliumi Bettendorf'o reagento**), t. y. konc. alavo (II) chlorido ir druskos rūgšties mišinio, pasidaro, kartais tik iš lėto, rusvos drumzlės:



$$3SnCl_2+2AsCl_3=3SnCl_4+2As\downarrow\ ***).$$

*) Fosforo rūgštis dar greičiau reaguoja su amonio molibdatu, ir nuosėdos pasidaro jau paprastoj temperatūroj.

**) Bettendorf'o reagentas yra alavo (II) chlorido tirpalas konc. druskos rūgštyj (pal. sv. 1,19). Reagentas paruošiamas, suleidžiant kietą alavo (II) chloridą su konc. HCl taip, kad 1 gramą alavo (II) chlorido atatiktų 1 cm.³ konc. HCl.

***) Nuosėdų sudėtis: 98,2% As ir 1,8% Sn.

Reakcijos atlikimas. — Arti 0,5 $cm.^3$ tiriamojo skystimo suleidžia su 2—3 $cm.^3$ Bettendorf'o reagento ir truputį šildo.

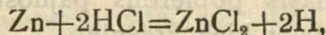
Reakcijos jautrumas. — Jau esant 0,01 mgr. arseniko, atsiranda rusvas nudažymas, o esant arseniko didesniems kiekiams — rusvos drumzlės. Reakcija tačiau gali užtrukti pusvalandį ar ilgiau.

Pastaba. — (i) Gyvsidabrio (taip pat ir seleno bei telurio) junginiai reakcijai kenkia — daro nuosėdų.

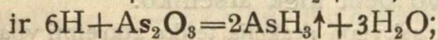
(ii) Kalbamoji reakcija nėra jonų reakcija, ir jai įvykti reikalinga daugiau laiko, kaip paprastoms jonų reakcijoms.

§ 158. Arseniko hidrido - AsH_3 reakcija. — Arseniko junginiai lengvai duodasi redukuojami iki arseniko hidrido - AsH_3:

(i) kai jie bus paveikti metaliniu cinku - Zn, metaliniu magniu - Mg druskos rūgšties ar sieros rūgšties parūgštintame tarpe; taip antai:

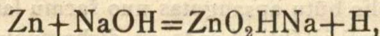


$$Zn + 2HCl = ZnCl_2 + 2H,$$

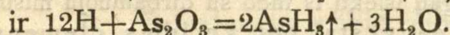


ir $$6H + As_2O_3 = 2AsH_3\uparrow + 3H_2O;$$

(ii) kai jie bus paveikti metaliniu cinku - Zn, metaliniu aliuminio - Al, Devarda'os lydiniu *) pašarmintame tarpe; taip, antai:



$$Zn + NaOH = ZnO_2HNa + H,$$

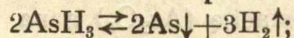


ir $$12H + As_2O_3 = 2AsH_3\uparrow + 3H_2O.$$

Pastaba.— Svarbu pažymėti, kad stibio junginiai taip pat duodasi redukuojami iki stibio hidrido - SbH_3, jei būtų paveikti metaliniu cinku parūgštintame tarpe; pašarmintame tarpe stibio hidrido tačiau nepasidaro.

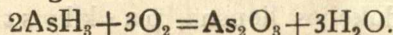
Arseniko hidrido - AsH_3 savybės. — Tai yra dujos, kurios lengvai reaguoja:

(i) išskirdamos metalinį arseniką kaitros poveikiu (Marsh'o aparate veidrodžio pavidalu):



$$2AsH_3 \rightleftarrows 2As\downarrow + 3H_2\uparrow;$$

(ii) sudegdamos ore:



$$2AsH_3 + 3O_2 = As_2O_3 + 3H_2O.$$

Pastaba.— Paliečiant SbH_3 liepsną šaltu porcelenos paviršium, ant porcelenos atsiranda juoda dėmė (As), kuri, naujai pagaminto natrio hipochlorito - NaClO tirpalu paveikta, išnyksta. Taip pat ir As veidrodis išnyksta nuo NaClO.

---

*) Zn - Al - Cu lydinys.

(iii) išskirdamos iš koncentruotų sidabro druskų tirpalų sidabro arsenidą - Ag_3As, kuris tuojau dedasi su $AgNO_3$ perlekliumi, sudarydamas $Ag_3As.3AgNO_3$; $Ag_3As.3AgNO_3$, vandens veikiamas, išyra, atsipalaiduojant metaliniam sidabrui; tokiu būdu:

a) koncentruotas sidabro nitrato tirpalas daro geltonų nuosėdų: $AsH_3+6AgNO_3=Ag_3As.3AgNO_3\downarrow+3HNO_3$;

b) praskiestas sidabro nitrato tirpalas daro juodų metalinio sidabro nuosėdų: $Ag_3As.3AgNO_3+3H_2O=6Ag\downarrow+As(OH)_3+3HNO_3$.

Reakcijos atlikimas. — Į mažą tiglį ar lėkštelę deda 1—2 lašu tiriamojo skystimo ir iki 0,5 $cm.^3$ šarmų (NaOH, KOH); į mišinį dabar beria smulkių Devarda'os lydinio miltelių (Devarda'os lydinio neturint, galima pavartoti Zn ar Al miltelių), indą su mišiniu stato ant suvilgyto prask. sidabro nitratu filtruojamojo popierėlio ir visa glaudžiai apvožia koštuvėliu su aklinai užlydytu vedamuoju vamzdeliu. 5—10 minutėms praslinkus, filtruojamasis popierėlis pajuosta, jei tik tiriamojoj substancijoj buvo bent kiek arseniko.

Pastaba.— (i) Atliekant sakytąją reakciją, tenka atkreipti ypatingo dėmesio: a) idant vartojamieji reagentai (šarmai, Devarda'os lydinys, cinkas, aliuminis) būtų visai švarūs — neturėtų arseniko; taigi, prieš atliekant reakciją su tiriamąja substancija, reikia patys reagentai ištirti; b) idant filtruojamasis popierėlis būtų apsaugotas nuo šarmų lašelių, kurie, reakcijai vykstant smarkiai, gali išlėkti iš indo su dirbamuoju mišiniu.

(ii) Reakcija gerai pavyksta, bet kuriems elementams esant drauge su As; reikia tik vengti oksiduojančių junginių: nitratų, chromatų, chloratų, manganatų ir t. t.

(iii) Jei tiriamojoj substancijoj nebūtų stibio - Sb, tai arseniko hidrido - AsH_3 reakcijai atlikti tinka metalinis magnis druskos rūgšties parūgštintame tarpe.

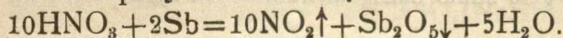
§ 159. Sausos reakcijos.—(i) Sausi arseniko junginiai, kaitinami ant anglies drauge su soda, padaro ant anglies baltą inkrustaciją (As_2O_3) gana dideliame atstume nuo reakcijos vietos ir paleidžia baltus dūmus. Paliečiant inkrustaciją redukcijos liepsna, pasklysta charakteringas (palaido arseniko) česnako kvapas*).

*) Esant dar palaidai sierai ar sulfidams, pasidaro SO_2, kurio kvapas gali užstoti arseniko kvapą Tokiais atvejais tiriamąją substanciją, prieš pavartodami redukcijos liepsną, maišo su mažu švino 2-oksidu - PbO kiekiu ir tik po to kaitina ant anglies

(ii) *Sausi arseniko junginiai pigiai duodasi sublimuojami* kaitinamame vamzdely: arseniko (III) oksido sublimatas — maži balti, blizgą kristalai (nagrinėjant per mikroskopą, galima pastebėti kristalai oktaedrų formos); arseniko sulfidai daro sublimatą — raudonos spalvos (As_2S_2) ir tamsiai geltonos spalvos (As_2S_3). *O kaitinant arseniko junginių mišinį su sausa anhidridine soda* - Na_2CO_3 *ir anglies milteliais ar kalio cianidu* - KCN (esant arseniko sulfidų, reikia pavartoti kalio cianidas - KCN), *atsiranda tamsus sublimatas — veidrodis*: $As_2S_3 + 3KCN = 2As + 3KCNS$. Arseniko veidrodis tirpsta natrio hipochlorite NaClO.

STIBIS - Sb.

§ **160.** *Metalinis stibis menkai tetirpsta druskos rūgšty, labiau — aqua regia ir prask. azoto rūgšty; karšta konc. azoto rūgštis*, veikdama metalinį stibį, *padaro* stibio (V) oksido hidrato - Sb_2O_5·aq. *netirpių nuosėdų*:

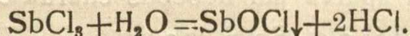


$$10HNO_3 + 2Sb = 10NO_2\uparrow + Sb_2O_5\downarrow + 5H_2O.$$

Tirpaluose pasitaiko trivalentis (Sb(III)) ir kartais pentavalentis (Sb(V)) stibis.

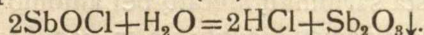
Trivalenčio stibio - Sb(III) reakcijos.

§ **161.** Vandens veikimas. — Ne labai parūgštintame tirpale išskiria baltas oksidruskes, kurių sudėtis pareina nuo temperatūros ir koncentracijos; taip, antai, reakcija gali eiti tokiu būdu:



$$SbCl_3 + H_2O = SbOCl\downarrow + 2HCl.$$

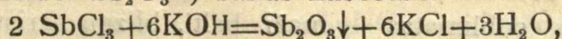
Stibio oksidruskių savybės.—Tirpsta rūgštyse ir, be to, vynuogių rūgšty, pasidarant antimoniltartrato jonui - $[(SbO)C_4H_4O_6]^{-}$; karštam vandeniui stibio oksidruskes ilgiau veikiant, pasidaro stibio(III) oksido:



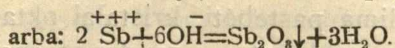
$$2SbOCl + H_2O = 2HCl + Sb_2O_3\downarrow.$$

Pastaba.— Stibio(III) druskų tirpalo reakcija su vandeniu (baltos drumzlės) tinka stibiui identifikuoti ir yra gana jautri; reikia tik turėti galvoj, jog ir bismuto druskų tirpalai taip pat daro su vandeniu baltų durmzlių.

§ 162. Šarmų ir amoniako veikimas. — Išskiria stibio(III) oksido - Sb_2O_3 *) baltas nuosėdas:

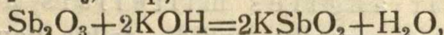


$$2\,SbCl_3+6KOH=Sb_2O_3\downarrow+6KCl+3H_2O,$$

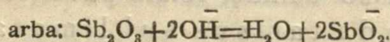


arba: $2\,\overset{+++}{Sb}+6\overset{-}{OH}=Sb_2O_3\downarrow+3H_2O.$

Stibio(III) oksido savybės.— (i) Tirpsta šarmų (ypač kalio šarmų) pertekliuje, pasidarant stibitui — $KSbO_2$, event. KH_2SbO_3; taip, antai:

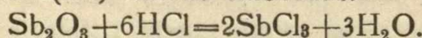


$$Sb_2O_3+2KOH=2KSbO_2+H_2O,$$



arba: $Sb_2O_3+2\overset{-}{OH}=H_2O+2\overset{-}{SbO_2}.$

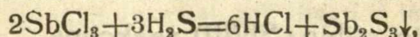
(ii) Mineralinės rūgštys (taip pat ir vynuogių rūgštis) tirpina stibrio(III) oksido nuosėdas:



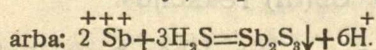
$$Sb_2O_3+6HCl=2SbCl_3+3H_2O.$$

Pastaba. — Tokiu būdu stibio(III) oksidas yra amfoterinis oksidas: trivalentis stibis - Sb(III) gali sudaryti kationą - $\overset{+++}{Sb}$, jei tirpale būtų rūgšties (hidrogeno jonų - $\overset{+}{H}$) perteklius; antra vertus, jis gali sudaryti anioną $\overset{-}{SbO_2}$, jei tirpale būtų šarmų (hidroksilo jonų - $\overset{-}{OH}$) perteklius. Reikia tačiau pažymėti, kad H_3SbO_3 yra daug silpnesnė rūgštis, kaip H_3AsO_3, ir iš viso stibio bazogeniškumas yra ryškesnis, kaip arseniko.

§ 163. Hidrosulfido veikimas.— Išskiria ne labai parūgštintam (iki 4-N HCl 20°C ir iki 1-N HCl 80°C) tarpe stibio(III) sulfido raudonai oranžines nuosėdas:



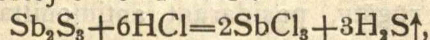
$$2SbCl_3+3H_2S=6HCl+Sb_2S_3\downarrow,$$



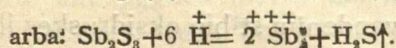
arba: $2\,\overset{+++}{Sb}+3H_2S=Sb_2S_3\downarrow+6\overset{+}{H}.$

Pastaba.— (i) Ši reakcija tinka stibiui aptikti, bet tik tuomet, jei nebūtų dar $\overset{++}{Sn}$, $\overset{+++}{Bi}$, $\overset{++}{Cu}$, $\overset{++}{Hg}$, $\overset{++}{Pb}$, nes, sakytiems jonams esant, nuosėdų spalva jau nebebus charakteringa.

Stibio(III) sulfido - Sb_2S_3 savybės.—(i) Lengvai tirpsta karštoj 5—6 - N HCl:

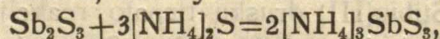


$$Sb_2S_3+6HCl=2SbCl_3+3H_2S\uparrow,$$

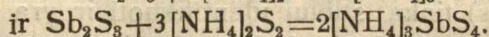


arba: $Sb_2S_3+6\,\overset{+}{H}=2\,\overset{+++}{Sb}+H_2S\uparrow.$

(ii) Lengvai tirpsta šarmingų metalų bei amonio sulfiduose ar polisulfiduose, sudarydamas tiostibitus ir tiostibiatus:



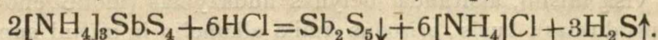
$$Sb_2S_3+3[NH_4]_2S=2[NH_4]_3SbS_3,$$



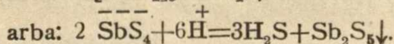
ir $Sb_2S_3+3[NH_4]_2S_2=2[NH_4]_3SbS_4.$

*) Geriau pasakius, stibio(III) oksido hidratą - Sb_2O_3.aq.

P a s t a b a. — Praskiestos mineralinės rūgštys suardo tokias tiodruskes, išskirdamos nuosėdas; taip, antai:

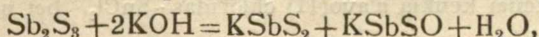


$$2[NH_4]_3SbS_4+6HCl=Sb_2S_5\downarrow+6[NH_4]Cl+3H_2S\uparrow.$$

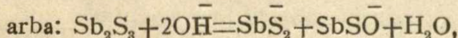


arba: $2\,\overline{\overline{\overline{SbS_4}}}+6\overset{+}{H}=3H_2S+Sb_2S_5\downarrow.$

(iii) Šiek tiek tirpsta šarmuose:



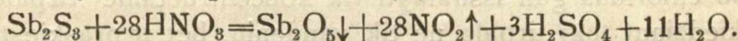
$$Sb_2S_3+2KOH=KSbS_2+KSbSO+H_2O,$$



arba: $Sb_2S_3+2\overline{OH}=\overline{SbS_2}+\overline{SbSO}+H_2O,$

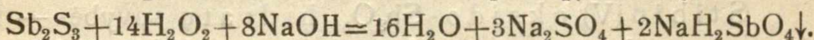
bet labai sunkiai tirpsta amoniake ir v i s a i n e t i r p s t a a m o n i o k a r b o n a t e (skirtumas tarp Sb_2S_3 ir As_2S_3): amoniakas, o ypač amonio karbonatas mažai tepatiekia hidroksilo jonų - $\overline{OH}$, kurių jau nebeužtenka jonams: $\overline{SbO_2}$, $\overline{SbS_2}$, $\overline{SbOS}$, susidaryti (stibis turi daugiau bazogeniškumo, kaip arsenikas).

(iv) Karšta konc. azoto rūgštis paverčia stibio sulfidus (Sb_2S_3, Sb_2S_5) n e t i r p i a i s stibio(V)oksido hidratais:



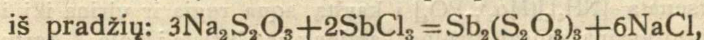
$$Sb_2S_3+28HNO_3=Sb_2O_5\downarrow+28NO_2\uparrow+3H_2SO_4+11H_2O.$$

(v) Hidroperoksidas šarmingame tarpe paverčia stibio sulfidus n e t i r p i u natrio stibiatu - $NaH_2SbO_4(NaSbO_3)$:

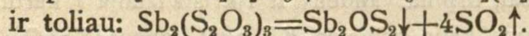


$$Sb_2S_3+14H_2O_2+8NaOH=16H_2O+3Na_2SO_4+2NaH_2SbO_4\downarrow.$$

§ 164. N a t r i o t i o s u l f a t o v e i k i m a s. — Silpnai parūgštintam tarpe išskiria virimo temperatūroj raudonai oranžines stibio(III) oksisulfido - Sb_2OS_2 nuosėdas:



iš pradžių: $3Na_2S_2O_3+2SbCl_3=Sb_2(S_2O_3)_3+6NaCl,$



ir toliau: $Sb_2(S_2O_3)_3=Sb_2OS_2\downarrow+4SO_2\uparrow.$

R e a k c i j o s a t l i k i m a s. — Rūgštų stibio tirpalą suleidžia su soda iki pasidarant nuosėdoms, kurias ištirpina, paveikę minimaliais druskos rūgšties kiekiais; taip paruoštą, t. y. visai silpnai parūgštintą tirpalą, suleidžia su 1—2 lašais 0,5 - N natrio tiosulfato tirpalo ir visą mišinį virina. O r a n ž i n ė s n u o s ė d o s r o d y s s t i b i o - Sb e s a n t.

P a s t a b a. — Sakytu būdu galima pažinti stibis - Sb net tuomet, kai jo yra iki 30 kartų mažiau, kaip alavo(IV). Tačiau vario grupės metalai ir alavas(II) kliudo šiai reakcijai.

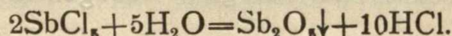
R e a k c i j o s j a u t r u m a s. — Duoda teigiamųjų nurodymų, esant jau 40 mgr. stibio viename litre; alavas šiek tiek mažina jautrumą.

§ 165. **Reakcija su fosforo-molibdeno rūgštimi** — Suleidus stibio(III) chlorido tirpalą su fosforo-molibdeno rūgštimi *) ir lengvai pašildžius visą mišinį, atsiranda mėlynas nudažymas (molibdeno(VI) redukcijos produktas), kuris, pripylus amilo alkoholio ir mišinį suplakus, pereina į amilo alkoholio sluoksnį.

Jautrumas.—Stibio 1 mgr. esant viename litre, reakcija jau pasiseka. Reakcijai kenkia alavo(II) chloridas - $SnCl_2$, bet ne alavo(IV) chloridas - $SnCl_4$.

Pentavalenčio stibio - Sb(V) reakcijos.

§ **166. Vandens veikimas.** — Vanduo hidrolizuoja stibio (V) chloridą - $SbCl_5$, išskirdamas iš jo tirpalų baltas koloidalias stibio (V) oksido hidratų nuosėdas:



$$2SbCl_5 + 5H_2O = Sb_2O_5\downarrow + 10HCl.$$

Pastaba.— Hidrolizis čia vyksta labai smarkiai, ir stibio chloridas gali išsilaikyti tik koncentruotame tirpale; praskiedžiant tokį tirpalą ne tik vandeniu, bet ir praskiesta (1-N) druskos rūgštimi, beveik visai nelieka stibio(V) kationų - $\overset{+++++}{Sb}$.

Stibio (V) oksido - Sb_2O_5 hidratų savybės.— Ištirpsta konc. druskos rūgšty, kalio šarmuose - KOH**), bet netirpsta azoto rūgšty, natrio šarmuose***), amoniake.

---

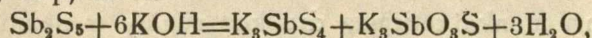
*) Fosforo-molibdeno rūgščiai paruošti deda amonio molibdeno rugšties arsenatą - $[NH_4]_3[(Mo_3)_{12}PO_4]$ į karštą aqua regia ir virina iki ištirpstant; po to garina sausai, tirpina vandeny ir iškristalizuoja 2 kartu.

**) Pasidaro tirpus kalio stibiatas - KH_2SbO_4, event. $KSbO_3$, jeigu tik tirpalas būtų pakankamai šarmingas. Mažinant hidroksilo jonų koncentraciją - $[\overset{-}{OH}]$, t. y. pridedant po truputį rūgšties, pasidaro, kol dar tirpalas nėra rūgštus, kalio tristibiatas - $K_2H_3Sb_3O_{10}$; $[\overset{+}{H}]$ toliau augant (pradedant jau nuo 0,03-N HCl), atsiranda ir kalio tetrastibiato, pagaliau atsiranda ir netirpių palaidų stibio polirūgščių - $Sb_2O_5 . nH_2O$ (stibio(V) oksido - Sb_2O_5 hidratų, bendrai imant).

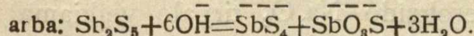
***) Natrio stibiatas - NaH_2SbO_4, event. $NaSbO_3$, menkai tetirpsta vandeny: paprastoj temperatūroj jo ištirpsta ne daugiau, kaip 3.10^{-3} grammolekulos viename litre; jeigu būtų pridėta kalio stibiato iki 0,03 grammolekulos viename litre, natrio stibiato tirpingumas nuslūgtų iki 5.10^{-5} (grammolekulos viename litre). Ypač menkai tirpsta natrio stibiatas alkoholy.

§ 167. Hidrosulfido - H_2S veikimas.— Ne labai parūgštintame tirpale išskiria raudonai oranžines nuosėdas — stibio(V) sulfido - Sb_2S_5, stibio(III) sulfido - Sb_2S_3 ir palaidos sieros - S nuosėdas.

Nuosėdų savybės. — (i) Tirpsta šarmuose, šiltam amoniake; taip, antai:

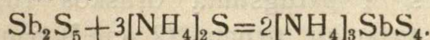


$$Sb_2S_5+6KOH=K_3SbS_4+K_3SbO_3S+3H_2O,$$



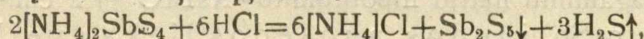
arba: $Sb_2S_5+6\overset{-}{OH}=\overset{---}{SbS_4}+\overset{---}{SbO_3S}+3H_2O$.

(ii) Lengvai tirpsta šarmingų metalų bei amonio sulfiduose ar polisulfiduose:

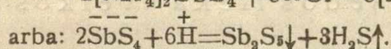


$$Sb_2S_5+3[NH_4]_2S=2[NH_4]_3SbS_4.$$

Pastaba.— Šarmingųjų metalų bei amonio tiostibiatai egzistuoja tik šarmingame ar neutraliame tarpe; prask. druskos rūgšties ir kitų rūgščių veikiami sakytieji tiostibiatai išskiria stibio sulfidų nuosėdas; taip, antai:

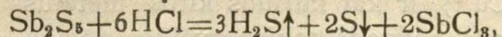


$$2[NH_4]_3SbS_4+6HCl=6[NH_4]Cl+Sb_2S_5\downarrow+3H_2S\uparrow,$$

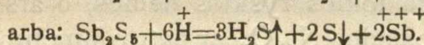


arba: $2\overset{---}{SbS_4}+6\overset{+}{H}=Sb_2S_5\downarrow+3H_2S\uparrow$.

(iii) Stibio (V) sulfidas tirpsta šiltoj 5—6-N HCl, dalinai atpalaiduodamas sierą:



$$Sb_2S_5+6HCl=3H_2S\uparrow+2S\downarrow+2SbCl_3,$$



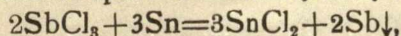
arba: $Sb_2S_5+6\overset{+}{H}=3H_2S\uparrow+2S\downarrow+2\overset{+++}{Sb}$.

§ 168. Reakcija su rodaminu B.— Suleidus parūgštinto druskos rūgštimi stibio(V) tirpalo *) lašą su rodamino B tirpalo (0,1 gr. rodamino viename vandens litre) 5 cm.³, atsiranda charakteringas violeitnis nudažymas.

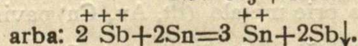
Reakcijos jautrumas. — Jei dirbamame tirpale nebūtų $HgCl_2$, $HAuCl_4$, $BiCl_3$, molibdatų, volframatų ir didelių geležies(III) kiekių, tai rodamino B reakcija duoda tikrų nurodymų, viename laše tirpalo esant 0,0005 mgr. stibio.

Bendros stibio reakcijos.

§ 169. Metaliniai cinkas - Zn, aliuminis - Al, magnis - Mg, geležis - Fe, alavas - Sn atpalaiduoja iš stibio junginių juodos spalvos metalinį stibį - Sb:



$$2SbCl_3+3Sn=3SnCl_2+2Sb\downarrow,$$



arba: $2\overset{+++}{Sb}+2Sn=3\overset{++}{Sn}+2Sb\downarrow$.

*) Stibio(V) tirpalui paruošti garina druskos rūgšties stibio(III) tirpalą iki labai mažo tūrio, paskui į dirbamąjį tirpalą deda truputį (pėdsakų pakanka!) kieto kalio nitrito - KNO_2 ir visą mišinį suplaka. Oksiduojančio reagento (KNO_2) bent kiek didesni kiekiai rodamino B reakcijai kliudo.

Reakcijos atlikimas.— I. variantas. Ant platininės ar auksinės plokštelės, pagaliau ir ant varinio pinigo amalgamoto paviršiaus uždeda lašą tiriamojo skystimo, gerokai parūgštinto druskos rūgštimi, ir į skystimą įkiša metalinio alavo smailų gabalėlį taip, kad paliestų metalinės plokštelės paviršių. Esant stibio-Sb atsiranda juoda dėmė*), kuri menkai tetirpsta druskos rūgšty ir neištirpsta, praskiesto šalto natrio peroksido-Na_2O_2 tirpalo veikiama (skirtumas tarp stibio ir arseniko).

II. variantas. Į parūgštintą druskos rūgštimi (iki 5—6-N HCl) šaltą tiriamajį tirpalą (2 cm.^{3}) paneria alavo blizgančią plokštelę (nedidelį staniolio gabalėlį) ir laiko visa tai 5—10 minutes; po to nupila skystimą, perplauna nuosėdas vandeniu (pavartodami dekantavimą) ir apipila nuosėdas naujai pagaminto natrio hipobromito-NaBrO**) 2 cm.^{3}. Esant stibio-Sb, juodos nuosėdos lieka sveikos (skirtumas tarp Sb ir As).

Pastaba.— (i) Metalinis alavas redukuoja ne tik Sb ir As, bet ir Bi, Cu *) ir kai kuriuos kitus metalus, tačiau toji redukcijos reakcija neduoda tokios ryškios dėmės, o arseniko dėmė ištirpsta, natrio peroksido-Na_2O_2 ar natrio hipobromito-NaBrO tirpalo veikiama. Bendrai imant, reakcija yra gana jautri: 0,2 mgr. stibio jau gali duoti ryškių nurodymų.

(ii) Kai nereikia didelio jautrumo, tiesiog uždeda tiriamojo skystimo, parūgštinto druskos rūgštimi ant alavo (staniolio). Juodos spalvos dėmė, nepranykstanti nuo praskiesto natrio peroksido Na_2O_2 tirpalo, rodys stibio-Sb esant. Tačiau ir čia kiti metalai (Bi, Cu) gali šiek tiek pakenkti reakcijai.

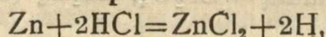
§ 170. Stibio hidrido-SbH_3 reakcija.— Stibio junginiai lengvai duodasi redukuojami iki stibio hidrido-SbH_3, kai

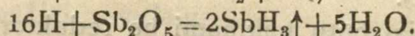
*) Sb dėmė gerai prisiglaudžia prie metalo (Pt, Au, Cu) paviršiaus.

**) NaBrO tirpalui paruošti suleidžia 2 cm.^{3} prisotinto Br_2-vandens su 6-N natrio šarmais-NaOH, pridėdami šarmų lašais iki tirpalas patampa geltonas; po to prideda dar vieną šarmų lašą.

*) Vario nuosėdos tačiau turi raudonai rusvą spalvą ir, natrio peroksido ar natrio hipobromito tirpalo veikiamos, neištirpsta.

jie bus paveikti metaliniu cinku ar magniu druskos rūgšties parūgštintame tarpe:

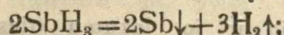

$$Zn + 2HCl = ZnCl_2 + 2H,$$


$$16H + Sb_2O_5 = 2SbH_3\uparrow + 5H_2O.$$

Pastaba.— Šarmingame tarpe kalbamoji reakcija nevyksta.

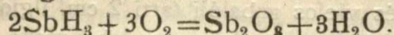
Stibio hidrido - SbH_3 savybės. — Tai yra dujos (mažiau lakios, kaip AsH_3), kurios lengvai reaguoja:

(i) išskirdamos metalinį stibį kaitros poveikiu:


$$2SbH_3 = 2Sb\downarrow + 3H_2\uparrow;$$

Pastaba.— Metalinio stibio veidrodis (Marsh'o aparate) neištirpsta naujai pagamintam natrio hipochlorite (skirtumas tarp Sb ir As).

(i) sudegdamos ore:


$$2SbH_3 + 3O_2 = Sb_2O_3 + 3H_2O.$$

Pastaba.— Paliečiant stibio hidrido - SbH_3 liepsną šaltu porcelenos paviršiumi, atsiranda ant porcelenos juoda dėmė(Sb), kuri nuo natrio hipochlorito - NaClO (naujai pagaminto) nepranyksta (skirtumas tarp Sb ir As).

(ii) išskirdamos iš konc. sidabro nitrato tirpalo geltonos spalvos $Ag_3Sb.3AgNO_3$ nuosėdas, o iš praskiestų — juodos spalvos Ag_3Sb nuosėdas.

Reakcijos atlikimas. — Į mažą tiglį ar lėkštelę deda 1—2 lašu tiriamojo skystimo, keletą lašų druskos rūgšties ir paskui metalinio cinko gabalėlį; patį indą stato ant suvilgyto prask. sidabro nitratu filtruojamojo popierėlio ir visa glaudžiai apvožia kostuvėliu su aklinai užlydytu vedamuoju vamzdeliu. 5—10 minutėms praslinkus, filtruojamasis popierėlis pajuosta, jei tik tiriamojoj substancijoj buvo bent kiek stibio.

Pastaba.— Arseniko junginiai daro panašią reakciją (žiūr. § 158).

§ 171. Sausos reakcijos. — (i) Sausi stibio junginiai, kaitinami ant anglies drauge su soda ir reduktoriais (CHO_2Na, $K_2C_2O_4$, KCN) pučiamojo vamzdelio liepsnoj, padaro baltą trupią metalinio stibio - Sb ašarėlę; kartu su šiuo atsiranda balta inkrustacija (Sb_2O_3, Sb_2O_4); paliečiant metalinio stibio ašarėlę oksidacijos liepsna, eina balti, be kvapo dūmai.

(ii) Kaitinamame vamzdely stibio junginiai atpalaiduoja metalinį stibį, jeigu tik jie buvo kaitinami drauge su soda ir reduktoriais (HCO_2Na, $K_2C_2O_4$, KCN); atsipalaidavęs šiomis sąlygomis stibis sublimuojasi, sudarydamas

ant kaitinamojo vamzdelio sienelių tamsų veidrodį ir dalinai baltą amorfinį sublimatą — Sb_2O_4, Sb_2O_3 (orui karštą metalinį stibį veikiant).

Jei stibio junginiai būtų kaitinami be reduktorių, kaitinamojo vamzdelio viršutinėj daly gali pasidaryti Sb_2O_4, Sb_2O_3 (Sb_2S_3), nors, bendrai imant, kalbamieji stibio junginiai yra žymiai mažiau lakūs, kaip atatinkami arseniko junginiai.

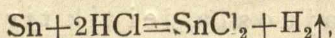
Pastaba. — Metalinio stibio ir jo lakumu (tiesa pasakius ne labai dideliu sulyginant su As) galima pasinaudoti Sb identifikacijos reakcijai, kuri tenka atlikti šitokiu būdu.

Į laibą megintuvėlį pila parūgštinto (iki 3-N HCl) tiriamojo tirpalo, paneria į skystimą geležinės vielos gabalėlį (arti 2 cm. ilgio) ir visa silpnai virina $1^1/_2$ minutes; jei hidrogeno dujų eitų labai maža, prideda dar truputį konc. druskos rūgšties. Pagaliau, skystimą nudekantuoja *), o atsargiai nuplautą vandeniu geležinę vielą sausina filtruojamuoju popierėliu, stengdamiesi nenubraukti nuo vielos paviršiaus metalinio stibio tamsaus sluoksnio **). Įdėję dabar sakytą vielos gabalėlį į kaitinamąjį vamzdelį, laiko mažoj liepsnoj. Esant stibio, atsiranda ant vamzdelio sienelių amorfinis sublimatas - Sb_2O_3. Išėmus iš vamzdelio vielos gabalėlį ir paveikus sublimatą hidrosulfidu (pageidaujama dujomis), sublimatas dabar įgauna geltonai oranžinės spalvos ($Sb_2O_3+Sb_2S_3$).

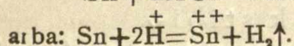
Reakcija pavyksta, dar 0,08 mgr. stibio esant.

ALAVAS-Sn.

§ 172. Druskos rūgštis tirpina iš lėto metalinį alavą:

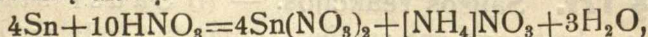


$$Sn+2HCl=SnCl_2+H_2\uparrow,$$

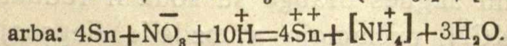


arba: $Sn+2\overset{+}{H}=\overset{++}{Sn}+H_2\uparrow.$

Labai praskiesta azoto rūgštis po truputį tirpina metalinį alavą:

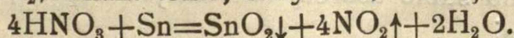


$$4Sn+10HNO_3=4Sn(NO_3)_2+[NH_4]NO_3+3H_2O,$$



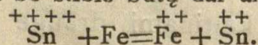
arba: $4Sn+\overset{-}{NO_3}+10\overset{+}{H}=4\overset{++}{Sn}+\overset{+}{[NH_4]}+3H_2O.$

Karšta konc. azoto rūgštis oksiduoja metalinį alavą, pasidarant netirpiam koloidaliam alavo 2-oksidui-SnO_2, einant tokia, sakysime, reakcija:



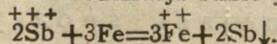
$$4HNO_3+Sn=SnO_2\downarrow+4NO_2\uparrow+2H_2O.$$

*) Jei be stibio būtų dar alavo(IV), įvyksta redukcijos reakcija:



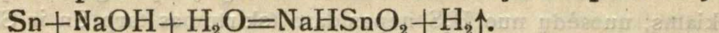
$$\overset{++++}{Sn}+Fe=\overset{++}{Fe}+\overset{++}{Sn}.$$

**) Geležis redukuoja stibio junginius iki metalinio stibio:



$$2\overset{+++}{Sb}+3Fe=3\overset{++}{Fe}+2Sb\downarrow.$$

Alavas tirpsta ir šarmuose aukštesnėje temperatūroj:

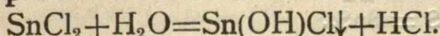


$$Sn+NaOH+H_2O=NaHSnO_2+H_2\uparrow.$$

Analizy alavas pasitaiko divalenčio ir tetravalenčio alavo-Sn(II) ir Sn(IV) pavidalu.

Divalenčio alavo reakcija.

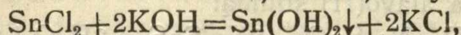
§ 173. Vandens veikimas. — Vandens didelis perteklius hidrolizuoja, ypač aukštoj temperatūroj, alavo(II) druskų tirpalus:



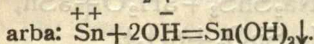
$$SnCl_2+H_2O=Sn(OH)Cl\downarrow+HCl.$$

Pastaba.— Nuosėdos lengvai tirpsta rūgštyse ir šarmuose.

§ 174. Šarmų veikimas.— Šarmai ir amoniakas išskiria baltas amorfes nuosėdas, einant, sakysime, tokia schema:

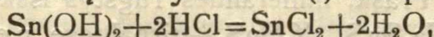


$$SnCl_2+2KOH=Sn(OH)_2\downarrow+2KCl,$$

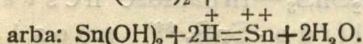


arba: $\overset{++}{Sn}+2\overset{-}{OH}=Sn(OH)_2\downarrow.$

Nuosėdų savybės.— (i) Ištirpsta rūgštyse:

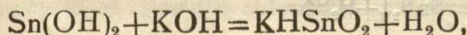


$$Sn(OH)_2+2HCl=SnCl_2+2H_2O,$$

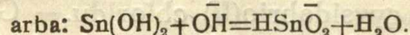


arba: $Sn(OH)_2+2\overset{+}{H}=\overset{++}{Sn}+2H_2O.$

(ii) Ištirpsta šarmų pertekliuje, pasidarant tirpiems stanitams:



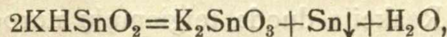
$$Sn(OH)_2+KOH=KHSnO_2+H_2O,$$



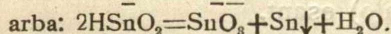
arba: $Sn(OH)_2+\overset{-}{OH}=H\overset{-}{SnO_2}+H_2O.$

Taigi, alavo(II) hidroksidas - $Sn(OH)_2$ pridera prie amfoterinių substancijų (žiūr. § 44).

Pastaba. — Šarmingi alavo(II) tirpalai (ypač šarmų pertekliui esant) yra nepastovūs: pabuvę jie išskiria juodas nuosėdas:

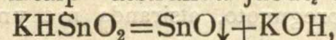


$$2KHSnO_2=K_2SnO_3+Sn\downarrow+H_2O,$$

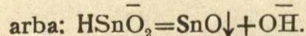


arba: $2H\overset{-}{SnO_2}=\overset{--}{SnO_3}+Sn\downarrow+H_2O.$

Senai paruoštuose praskiestuose tirpaluose stanitų skilimas eina kitaip—atsiranda juodų alavo(II) oksido nuosėdų:

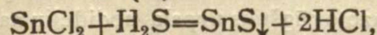


$$KHSnO_2=SnO\downarrow+KOH,$$

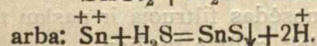


arba: $H\overset{-}{SnO_2}=SnO\downarrow+\overset{-}{OH}.$

§ 175. Hidrosulfido - H_2S veikimas.— Ne labai parūgštintame (iki 2-N HCl 20°C ir iki 1-N HCl 40°C) tirpale išskiria rusvas alavo(II) sulfido nuosėdas:



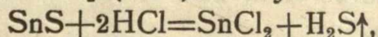
$$SnCl_2+H_2S=SnS\downarrow+2HCl,$$



arba: $\overset{++}{Sn}+H_2S=SnS\downarrow+2\overset{+}{H}.$

P a s t a b a. — Esant dideliems rūgštymų rūgšties - $C_2H_2O_4$ *) kiekiams, nuosėdų nuo H_2S nepasidaro (skirtumas tarp Sn ir Sb).

N u o s ė d ų (SnS) s a v y b ė s.—(i) Ištirpsta 5—6-N HCl:

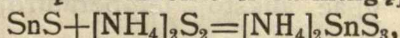


$$SnS + 2HCl = SnCl_2 + H_2S\uparrow,$$

arba: $SnS + 2\overset{+}{H} = \overset{++}{Sn} + H_2S\uparrow$.

(ii) Netirpsta amoniake, amonio karbonate, amonio sulfide ir tik menkai tetirpsta šarmingųjų metalų sulfiduose.

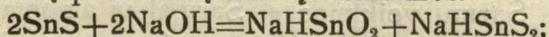
(iii) Ištirpsta amonio ir šarmingųjų metalų polisulfiduose:



$$SnS + [NH_4]_2S_2 = [NH_4]_2SnS_3,$$

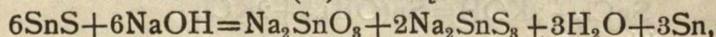
arba: $SnS + \overline{\overline{S}} + S = \overline{\overline{SnS_3}}$.

(iv) Naujai pagamintos alavo(II) sulfido nuosėdos truputį tirpsta, karštų praskiestų šarmų veikiamos:



$$2SnS + 2NaOH = NaHSnO_2 + NaHSnS_2;$$

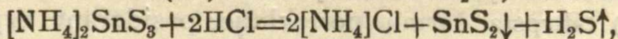
konc. šarmai veikia alavo(II) sulfidą:



$$6SnS + 6NaOH = Na_2SnO_3 + 2Na_2SnS_3 + 3H_2O + 3Sn,$$

ir toliau: $3Sn + 6NaOH + 3H_2O = 3Na_2SnO_3 + 6H_2\uparrow$.

P a s t a b a. — Prask. mineralinės rūgštys išskiria tiostanatų — $[NH_4]_2SnS_3$, Na_2SnS_3, K_2SnS_3 — tirpaluose n e š v a r i a i g e l t o n a s a l a v o (IV) s u l f i d o - SnS_2 **) n u o s ė d a s.



$$[NH_4]_2SnS_3 + 2HCl = 2[NH_4]Cl + SnS_2\downarrow + H_2S\uparrow,$$

arba: $\overline{\overline{SnS_3}} + 2\overset{+}{H} = SnS_2\downarrow + H_2S\uparrow$.

§ **176.** Reakcija su gyvsidabrio(II) chloridu.— Gyvsidabrio(II) chloridas, alavo(II) chlorido veikiamas, duodasi gaivinamas iš pradžių iki gyvsidabrio(I) chlorido - Hg_2Cl_2 (baltos nuosėdos), o paskui iki metalinio gyvsidabrio - Hg (pilkos ir juodos nuosėdos, žiūr. § 117).

P a s t a b a. — Reakcijai atlikti reikia imti labai maža reagento — $HgCl_2$. Reakcija duoda teigiamųjų nurodymų, dar 0,2 mgr. alavo ($SnCl_2$ pavidalo) esant.

§ **177. Reakcija su amonio molibdeno rūgšties fosfatu** ***). — Užlašinus alavo(II) chlorido tirpalo ant filtruojamojo popierėlio, amonio molibdeno rūgšties fosfatu impregnuoto, atsiranda m ė l y n o s spalvos dėmė.

---

*) Susidaro gana pastovus alavo dioksalato jonas - $[Sn(C_2O_4)_2]$.

**) Svarbu pažymėti, kad alavo(IV) sulfidas - SnS_2, druskos rūgšties veikiamas, virsta alavo(IV) chloridu - $SnCl_4$ (bet ne alavo(II) chloridu - $SnCl_2$).

***) Reagentą — amonio molibdeno rugšties fosfatą — paruošia, veikdami amonio molibdato azoto rūgšties tirpalą nedideliu natrio ar amonio fosfato kiekiu; gerai nusistojusias nuosėdas filtruoja ir paskui tirpina konc. amoniake, vartodami amoniako kiek galima mažiau.

P a s t a b a. — Arsenikas reakcijai nekenkia, o stibis(III) tik tuomet kenkia, kai jo yra dideli kiekiai: atsiranda mėlsvai žalia spalva; panaši spalva atsiranda nuo geležies(II).

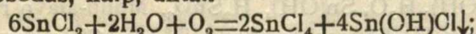
Svarbu pažymėti, kad sulfidai (H_2S ir kiti) taip pat redukuoja molibdeno(VI) junginius: atsiranda mėlyna spalva.

Reakcijos jautrumas. — Reakcija išeina ryški, viename tiriamojo skystimo laše 0,00003 mgr. alavo esant.

Reakcijos mechanizmas.— Alavo(II) chloridas redukuoja molibdeno(VI) junginius iki rusvos spalvos molibdeno (žemesnio valentingumo) junginių. Tačiau heteropolirūgščių — fosforo-molibdeno, arseniko-molibdeno rūgščių—ir jų druskų redukcija dažnai sustoja ties mėlynos spalvos „molibdeno mėliu" *), kurio sudėtis, galimas daiktas, atatinka bendrą formulą: $xMo(OH)_5 . yMoO_3$.

§ **178.** A l a v o (II) j u n g i n i a i b e n d r a i y r a g r i e ž t i r e d u k t o r i a i: jie redukuoja kitų elementų junginius iki palaidų elementų ar tik mažina elementų valentingumo skaičius, destis koks elementas ir kokie jo junginiai. Ypač ryškus yra alavo(II) veikimas šarmingame tarpe; čia, sakysime, duodasi redukuojami Bi(III), Ag(I) iki palaidų metalų.

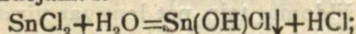
P a s t a b a. — Sakytas alavo(II) palinkimas pakelti savo valentingumo skaičių (iki 4) pasireiškia, jau alavo(II) druskų tirpalams stovint ore: skaidrus, pavyzdžiui, alavo(II) chlorido tirpalas, ilgai pabuvęs ore, išskiria nuosėdas, kaip, antai:



$$6SnCl_2+2H_2O+O_2=2SnCl_4+4Sn(OH)Cl\downarrow;$$

todel alavo(II) chlorido tirpalams tinkamai išlaikyti, deda į tokius tirpalus truputį metalinio alavo ir druskos rūgšties.

§ **179.** Alavo(II) druskų hidrolizis. — Alavo chlorido hidratas - $SnCl_2 . 2H_2O$ gerai tirpsta vandeny, tačiau didelių kiekių vandens duodasi hidrolizuojamas:



$$SnCl_2+H_2O=Sn(OH)Cl\downarrow+HCl;$$

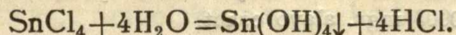
alavo(II) sulfatas - $SnSO_4$ ir alavo(II) nitratas - $Sn(NO_3)_2$ duodasi hidrolizuojami dar labiau.

Tetravalenčio alavo - Sn(IV) reakcijos.

§ **180.** Vandens veikimas. — Vanduo stipriai hidrolizuoja alavo(IV) druskas, ypač alavo(IV) sulfatą - $Sn(SO_4)_2$ ir alavo(IV) nitratą - $Sn(NO_3)_4$; šiek tiek pastovesnis yra alavo(IV) chloridas - $SnCl_4$ ir dar labiau pastovūs yra kompleksiniai

*) Stibio(III) junginiai taip pat gali redukuoti molibdeną(VI) iki molibdeno mėlio, bet toji reakcija neįvyksta su amonio molibdeno rūgšties fosfatu (skirtumas tarp Sb ir Sn).

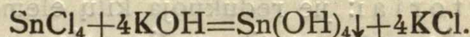
junginiai: amonio, natrio, kalio, alavo(IV) heksachloridai-$[NH_4]_2[SnCl_6]$, $Na_2[SnCl_6]$, $K_2[SnCl_6]$. Hidrolizio laipsnis pareina nuo vandens kiekio; didelio taip pat poveikio turi čia ir temperatūra. Alavo(IV) chlorido hidrolizio reakcija galima atvaizduoti tokia, sakysime, schema:



$$SnCl_4 + 4H_2O = Sn(OH)_4\downarrow + 4HCl.$$

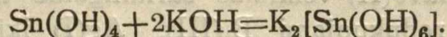
N u o s ė d ų s a v y b ė s.— Naujai pagamintos koloidalios nuosėdos *) gerai tirpsta prask. rūgštyse (HCl), jei tik nebuvo per ilgai virinamos su vandeniu; jos taip pat ištirpsta ir šarmuose.

§ 181. Šarmų veikimas.— Šarmai ir amoniakas išskiria baltas nuosėdas:



$$SnCl_4 + 4KOH = Sn(OH)_4\downarrow + 4KCl.$$

N u o s ė d ų s a v y b ė s.— Naujai pagamintos koloidalios nuosėdos **) gerai tirpsta prask. rūgštyse (HCl), šarmuose:



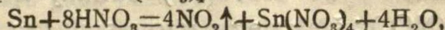
$$Sn(OH)_4 + 2KOH = K_2[Sn(OH)_6].$$

§ 182. Alavo rūgštys.— Alavo(IV) oksidas-SnO_2 sudaro visą eilę netirpių, koloidalių substancijų, kurios žinomos bendru „alavo rūgščių" pavadinimu. Alavo rūgščių yra tokių, antai, rūšių.

(i) M o n o - a l a v o r ū g š t i s.— Jos sudėtis galima išreikšti formulomis: $H_2[Sn(OH)_6]$, $Sn(OH)_4.H_2O$, $Sn(OH)_4$, H_2SnO_3. Mono-alavo rūgšties pasidaro, jei amonio alavo(IV) heksachloridas-$[NH_4]_2[SnCl_6]$, alavo(IV) chloridas-$SnCl_4$ būtų paveikti silpnai šarmingu vandeniniu tirpalu, sakysime, amoniako ir amonio chlorido mišiniu (žiūr. § 18). Šaltų praskiestų rugščių (0,5% druskos rūgšties) veikiama, ištirpsta; dar labiau ištirpsta šarmuose. Ilgai pabuvusi vandeny, virsta jau m a ž i a u t i r p i a a_1 - a l a v o r ū g š t i m i; geriau išsilaiko vandeniniuose šarmingųjų metalų chloridų tirpaluose. Mono-alavo rūgštis, šildoma, taip pat lengvai virsta a_1 - alavo rugštimi.

(ii) a_1 - a l a v o r ū g š t i s. — Jos sudėtis gali būti išreikšta formulos: $nSn(OH)_4$-mH_2O, kitaip sakant, galima būtų laikyti ji esant mono-alavo rūgšties dehidratacijos išdava. Praktikoj jos pasidaro: a) veikiant ilgesnį laiką mono-alavo rūgštį vandeniu; b) veikiant metalinį alavą 32% azoto

*) Galima manyti, kad, veikiant konc. azoto rūgštimi metalinį alavą, iš pradžių pasidaro $Sn(NO_3)_4$:



$$Sn + 8HNO_3 = 4NO_2\uparrow + Sn(NO_3)_4 + 4H_2O,$$

tačiau šis produktas tuojau hidrolizuojasi; turime pagrindo manyti, kad čia, ypač 100°—120°C temperatūroj pasidaro galų gale alavo(IV) oksidas-SnO_2.

**) Nuosėdos čia gali būti ir kitokios sudėties, tai pareina nuo temperatūros ir koncentracijos.

rūgštimi, jei reakcijos metu temperatūra nebus aukštesnė, kaip 15°C *). a_1 - alavo rūgštis tirpsta 2—5% druskos rūgšty, dar labiau — šarmuose, bet amoniake — menkiau.

(iii) a_2 - alavo rūgštis. — Galima manyti dehidratacijos procesą nuėjus čia dar toliau. Kalbamoji alavo rūgštis pasidaro rupių miltelių pavidalu, kai veikia 32% azoto rūgštimi labai smulkius metalinio alavo gabalėlius, neaušindami dirbamojo mišinio. Tirpsta tik 37% druskos rūgšty, o šarmuose — pradedant nuo 0,5% koncentracijos; prask. amoniake a_2 - alavo rūgštis netirpsta.

(iv) b_1 - alavo rūgštis *). — Galima manyti esant čia dar mažiau vandens, kaip a_2-alavo rūgšty. Pasidaro: a) ilgai stovint vandeny a_2-alavo rūgščiai (a_2-alavo rūgščiai senstant); b) veikiant 120°C temperatūroj 65% azoto rūgštimi metalinį alavą (metalo gabalėliai turi būti labai smulkūs). Turi rupių miltelių pavidalą. Iš karto netirpsta druskos rūgšty, nors ir 37% koncentracijos, tačiau, paveikta iš pradžių koncentruota, o paskui praskiesta druskos rūgštimi, ištirpsta.

(v) b_2 - alavo rūgštis. — Jos sudėtis gali būti išreikšta formulos: $nSn(OH)_4 - mH_2O$, kur n yra gana didelis skaičius, o m yra jau netoli 2n. Pasidaro: a) ilgai virinant b_1-alavo rūgštį (b_1-alavo rūgščiai senstant), b) veikiant 70°C temperatūroj anglies 2-oksidu natrio stanato - $Na_2[Sn(OH)_6]$ tirpalus. Ištirpsta, jei veikti ją vieną valandą šalta 37% druskos rūgštimi ir paskui visą dirbamąjį mišinį praskiesti vandeniu. Šarmai, bendrai imant, menkai teveikia ją.

§ **183** **Alavo rūgščių bendros savybės.** — (i) Alavo rūgštys yra koloidalaus stovio substancijos ir labai sunkiai tesiduoda filtruojamos ***).

(ii) Alavo rūgštys pasižymi didele adsorpcijos galia: gerai adsorbuoja fosforo rūgštį, titano rūgštį, chromo(III), geležies(III) junginius.

(iii) Virinamos su konc. šarmais, lydinamos su šarmais, ilgai garinamos su konc. sieros rūgštimi alavo rūgštys duodasi paverčiamos stanatais - $Na_2Sn(OH)_6$, $K_2Sn(OH)_6$, resp. alavo(IV) sulfatu - $Sn(SO_4)_2$ ****).

Pastaba.— Kadangi pastovių stechiometrišku atžvilgiu junginių tarp alavo(IV) oksido ir vandens iki šiol neaptikta, yra rimtų abejonių, ar galima, bendrai, alavo rūgštys prilyginti tokiems junginiams, kurie yra sudaryti, einant pastovių ir kartotinių santykių dėsniu. Įvairiems adsorpcijos ir tirpingumo skirtumams sistemoj:

alavo(IV) oksidas + vanduo,

*) Galima būtų pavartoti azoto rūgštį ir didesnės koncentracijos (net iki 65%), tačiau tuomet reikia palaikyti temperatūrą ne aukštesnę, kaip —10°C.

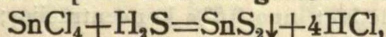
**) b_1-alavo rūgštis ir b_2-alavo rūgštis seniau turėjo bendrą „meta-alavo rūgšties" pavadinimą.

***) Turint reikalo atskirt alavo rūgštis, patartina iš pradžių leisti jos suspensijai gerai nusistoti, o paskui dekantuoti; ypač patogu būtų pavartoti centrifugavimas.

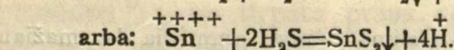
****) Vandens veikiamas alavo(IV) sulfatas tuojau hidrolizuojasi (iki mono-, a_1 - alavo rūgščių).

paaiškinti, užtenka remtis kalbamos sistemos koloidchemiškais skirtumais, t. y. alavo(IV) oksido (kietos fazės) dispersijos ir dalelių susitvarkymo laipsnio*) skirtumais. Taigi įvairios alavo rūgštys, galimas daiktas, skiriasi nuo vienos kitų tik koloidchemiškai.

§ **184.** Hidrosulfido - H_2S veikimas. — Ne labai parūgštintame tirpale išskiria geltonas nuosėdas:



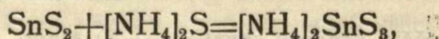
$$SnCl_4 + H_2S = SnS_2\downarrow + 4HCl,$$



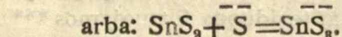
arba: $\overset{++++}{Sn} + 2H_2S = SnS_2\downarrow + 4\overset{+}{H}.$

P a s t a b a. — Kadangi alavo(IV) chlorido tirpalai yra skaidrūs, tik dideliems druskos rūgšties kiekiams esant, tai, praskiedžiant tokius tirpalus vandeniu, tuojau pasidaro oksidruskių ir pačios „alavo rūgšties" drumzlių; todėl iš pradžių čia reikia veikti hidrosulfidu - H_2S koncentruotame druskos rūgšties tirpale, praskiedžiant jį paskui **mažomis** H_2S - vandens porcijomis.

N u o s ė d ų s a v y b ė s. — (i) Labai menkai tetirpsta amoniake bei amonio karbonate, bet gerai ištirpsta šarmingųjų metalų bei amonio sulfiduose ar polisulfiduose, pasidarant tirpiems tiostanatams:

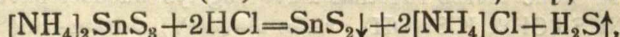


$$SnS_2 + [NH_4]_2S = [NH_4]_2SnS_3,$$

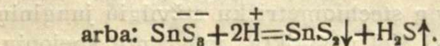


arba: $SnS_2 + \overset{--}{S} = \overset{--}{SnS_3}.$

P a s t a b a. — Šarmingųjų metalų ir amonio tiostanatai egzistuoja tik šarminguose tirpaluose; prask. rūgščių veikiami tiostanatai išskiria alavo(IV) sulfido nuosėdas; taip, antai:

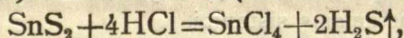


$$[NH_4]_2SnS_3 + 2HCl = SnS_2\downarrow + 2[NH_4]Cl + H_2S\uparrow,$$

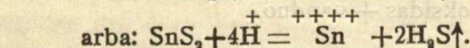


arba: $\overset{--}{SnS_3} + 2\overset{+}{H} = SnS_2\downarrow + H_2S\uparrow.$

(ii) Gerai tirpsta 5—6-N druskos rūgšty, p a s i d a r a n t a l a v o (IV) c h l o r i d u i (b e t n e a l a v o (II) c h l o r i d u i):

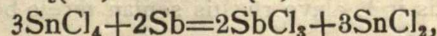


$$SnS_2 + 4HCl = SnCl_4 + 2H_2S\uparrow,$$

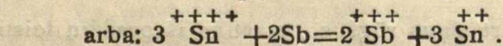


arba: $SnS_2 + 4\overset{+}{H} = \overset{++++}{Sn} + 2H_2S\uparrow.$

§ **185.** Metalinių stibio, vario, švino veikimas.— Redukuoja alavą(IV) iki alavo(II):



$$3SnCl_4 + 2Sb = 2SbCl_3 + 3SnCl_2,$$

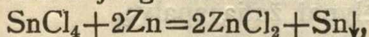


arba: $3\overset{++++}{Sn} + 2Sb = 2\overset{+++}{Sb} + 3\overset{++}{Sn}.$

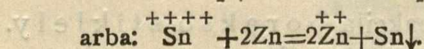
*) Kalbant apie dalelių susitvarkymo laipsnį, norima pažymėti, kaip toli nužengta nuo netvarkingo iš pradžių molekulų susispietimo prie taisyklingai suskirstytos (kristalizuotos) asociacijos.

Bendrosios alavo reakcijos.

§ 186. Metalinių magnio, cinko veikimas.—Sklandžiai redukuoja alavo junginius iki metalinio alavo:



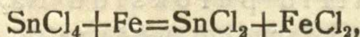
$$SnCl_4+2Zn=2ZnCl_2+Sn\downarrow,$$



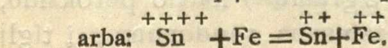
arba: $\overset{++++}{Sn}+2Zn=\overset{++}{Zn}+Sn\downarrow.$

P a s t a b a. — Uždėjus alavo druskos tirpalo lašą ant platininės ar auksinės plokšteles, ar, pagaliau, ant varinio pinigo amalgamuoto paviršiaus ir ikišus lašan metalinio cinko gabalėlį taip, kad paliestų metalinio pagrindo paviršių, išsiskiria metalinis alavas akytos, pilkai juodos masės pavidalu; kalbamoji masė dalinai laikosi ant cinko, dalinai — pačiam skystime. Jei tiriamasis tirpalas būtų stipriai parūgštintas, tuomet pilkai juoda metalinio alavo dėmė atsiranda ir ant metalinio pagrindo paviršiaus; tačiau šioji dėmė tuojau pranyksta, jei cinko gabalėlis būtų pašalintas.

§ 187. Metalinės geležies veikimas. — Metalinės geležies milteliai ne labai rūgščiame tarpe virimo temperatūroj gali atpalaiduoti iš alavo junginių metalinį alavą. Bet jei reakcija vedama stipriai parūgštintam tarpe, vartojant metalinę geležį didesnių gabalėlių pavidalo (viela, vinys), tuomet metalinio alavo nepasidaro, ir redukcijos reakcija sustoja ties alavu(II):



$$SnCl_4+Fe=SnCl_2+FeCl_2,$$



arba: $\overset{++++}{Sn}+Fe=\overset{++}{Sn}+\overset{++}{Fe}.$

§ 188. Sausos reakcijos.— (i) Alavo junginiai, kaitinami p u č i a m o j o v a m z d e l i o l i e p s n o j drauge su soda ir reduktoriais (HCO_2Na, $K_2C_2C_4$, KCN), duodasi redukuojami iki metalinio alavo; kaitinant alavo junginius a n t s o d o s - a n g l i e s š i p u l ė l i o taip pat pasidaro metalinio alavo. Atlikę redukcijos reakciją ant sodos-anglies šipulėlio ar pučiamojo vamzdelio liepsnoj, visą dirbamąją masę lengvai sutrina piestelėj, atsargiai nuplauna sodą ir anglies daleles; tuomet, esant alavo, galima pastebėti piestelės dugne metalo gabalėliai, aptraukti iš paviršiaus baltu (alavo(IV) oksido) sluoksniu. Metalas yra kalamas ir labai lengvai lydomas.

Alavo junginiai, kaitinami pučiamojo vamzdelio liepsnoj, duoda baltą nelakią inkrustaciją (SnO_2); inkrustacijai pagaminti

patogu pavartoti redukuoto ant anglies (ant sodos-anglies šipulėlio) metalinio alavo gabalėliai. Alavo inkrustacija, prask. kobalto tirpalu suvilgyta (1 lašu) ir pučiamojo vamzdelio liepsnoj pakaitinta, įgauna mėlynai žalią spalvą.

(ii) Labai jautri yra alavo reakcija b o r a k s o s t i k l e l y. Paruošia oksidacijos borakso stiklelį, silpnai vario pasotintą (šviesiai mėlynos spalvos); į stiklelį deda truputį metalinio alavo ar kurio nors alavo junginio, kaitina stiklelį oksidacijos liepsnoj ir paskui trumpą laiką redukcijos liepsnoj. Karštas stiklelis atrodys tuomet bespalvis, o ataušintas — raudonas kaip rubinas, ir skaidrus.

§ 189. Netirpių alavo substancijų suardymas.— Alavo rūdys (alavo-akmuo - SnO_2), kaitintas alavo(IV) oksidas - SnO_2, pagaliau kai kurios „alavo rūgštys" menkai tesiduoda tirpinamos, net konc. druskos rūgšties veikiamos. Kalbamoms substancijoms paversti tirpiomis, tenka vartoti lydymas su kalio šarmais - KOH, su kalio cianidu - KCN, su soda ir siera, su natrio tiosulfato - Na_2SnO_3, pagaliau su natrio peroksidu - Na_2O_2. Kadangi lydymas su natrio peroksidu yra tinkama priemonė ir daugeliui kitų netirpių substancijų suardyti, tai šis metodas patartina dažnai vartoti.

L y d y m a s s u n a t r i o p e r o k s i d u - Na_2O_2.— Sausam nikeliniame tigly sulydo arti 2 gramų *) natrio peroksido, kaitindami apatinę tiglio dalį iki tamsaus raudonumo; į tiglį prideda dirbamosios substancijos ir visa kaitina 3 — 20 minučių, kad vėl pasidarytų visai skystas lydinys **). Dabar ataušina tiglį, guldo jį ant šono į porcelseninę lėkštelę, apipila 20 — 15 cm.^{3} šalto vandens ir tuojau apvožia lėkštelę laikrodžio stiklu. Kuriam laikui praslinkus, plauna tiglį, pavartodami ne daugiau, kaip 5 cm.^{3} vandens, ir išima jį iš lėkštelės. Likusias gi lėkštelėj nuosėdas ir skystimą šildo 10 min. ant van-

*) Turint dirbamosios substancijos daugiau (iki 0,5 gr.), tenka imti natrio peroksido iki 4 gr.

**) Kadangi skystas natrio peroksido - Na_2O_2 lydinys veikia metalinį nikelį ir tokiu būdu daug nikelio (iki 1 gr.) pereina iš tiglio medžiagos į dirbamąją substanciją, tai lydymas turi būti nutrauktas tuojau, kaip tik pasidaro skaidrus lydinys. Lydinį ištirpinus vandeny, nikelis išsiskiria juodų nuosėdų ($Ni_3O_4 \cdot 2H_2O$) pavidalu.

dens pirties *). Paskui dirbamąją substanciją perkelia į stiklinę ir neutralizuoja konc. druskos rūgštimi, pridėdami jos labai mažomis porcijomis ir nuolat aušindami mišinį; pagaliau pila dar 2 cm.³ konc. druskos rūgšties perteklių ir visa laiko kurį laiką ant vandens pirties. Jei neištirpusių nuosėdų vis dar liktų, nufiltruoja ir virina (lengvai) ilgesnį laiką su konc. druskos rūgštimi.

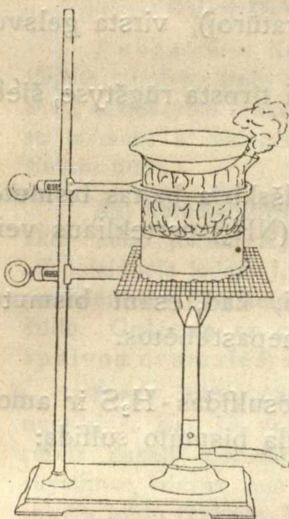


Fig. 10.

P a s t a b a. — (i) Neturint metalinės vandens pirties, galima pasinaudoti paprastąja stikline (žiūr. Fig. 10).

(ii) Natrio peroksidui - Na_2O_2 veikiant, pasidaro tirpaus produkto—natrio stanatoa - N_2SnO_3, tačiau, išplaunant natrio peroksido lydinį vandeniu, dalis alavo gali likti nuosėdose; ji ištirpsta, kai bus veikiama karšta konc. druskos rūgštimi.

BISMUTAS - Bi.

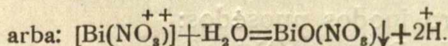
§ 190. M e t a l i n i s b i s m u t a s lengvai tirpsta azoto rūgšty ir karštoj konc. sieros rūgšty.

Savo junginiuose bismutas dažniausiai būna trivalentis.

§ 191. Vandens veikimas. — Ne labai parūgštintame tirpale išskiria baltas oksidruskių nuosėdas, kurių sudėtis pareina nuo temperatūros ir koncentracijos; taip, antai, iš pradžių reakcija eina pagal tokią schemą:



$$Bi(NO_3)_3 + H_2O = BiO(NO_3)\downarrow + 2HNO_3,$$



arba: $[Bi(N\overset{++}{O}_3)] + H_2O = BiO(NO_3)\downarrow + 2\overset{+}{H}.$

Hidroliziui toliau bevykstant, pasidaro $Bi_2O_2(OH)(NO_3)$, $Bi_2(OH)_2O(NO_3)_2$ ir t. t. Pasidariusios čia bismuto oksidruskių nuosėdos yra kristalinės. Nuosėdos ištirpsta rūgštyse.

P a s t a b a. — Bismuto druskų hidrolizio reakcija (baltos nuosėdos) tinka bismutui identifikuoti.

---

*) Šildant ant vandens pirties skystimą, natrio peroksidas - Na_2O_2 duodasi visai suardomas.

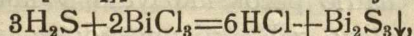
§ 192. Šarmų veikimas. — Išskiria baltas bismuto hidroksido - $Bi(OH)_3$ ir bismuto oksidruskių nuosėdas. Šarmams toliau veikiant, pasidaro vis daugiau bismuto hidroksido, kuris, ilgiau pabuvęs (ypač virimo temperatūroj), virsta gelsvu dehidratuotu hidroksidu - $BiO(OH)$.

N u o s ė d ų s a v y b ė s.— Lengvai tirpsta rūgštyse, šiek tiek — konc. šarmuose.

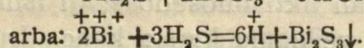
§ 193. Amoniako veikimas. — Išskiria baltas bismuto oksidruskių nuosėdas, kurios, reagento (NH_3) pertekliaus veikiamos, neištirpsta.

P a s t a b a.— Reikia tačiau atminti, kad, esant bismuto mažiems kiekiams, nuosėdos gali likti nepastebėtos.

§ 194. Sulfidų veikimas.— Hidrosulfidas - H_2S ir amonio sulfidas - $[NH_4]_2S$ išskiria rusvai juodą bismuto sulfidą:



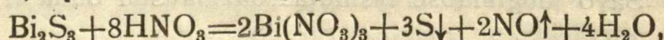
$$3H_2S + 2BiCl_3 = 6HCl + Bi_2S_3\downarrow,$$



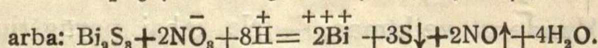
arba: $$2\overset{+++}{Bi} + 3H_2S = 6\overset{+}{H} + Bi_2S_3\downarrow.$$

P a s t a b a.— Parūgštintame ir šiltame tirpale (pav., 2-N HCl 60°C) nusodinimas nėra tobulas, tačiau mažesnės, kaip 1-N, koncentracijos druskos rūgštis nekenkia čia nusodinimo reakcijai.

N u o s ė d ų s a v y b ė s. — (i) Ištirpsta karštoj druskos rūgšty, nors ir ne labai koncentruotoj (4-N HCl); lengvai ištirpsta šiltoje prask. azoto rūgšty:



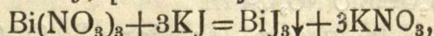
$$Bi_2S_3 + 8HNO_3 = 2Bi(NO_3)_3 + 3S\downarrow + 2NO\uparrow + 4H_2O,$$



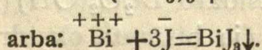
arba: $$Bi_2S_3 + 2\overset{-}{NO_3} + 8\overset{+}{H} = 2\overset{+++}{Bi} + 3S\downarrow + 2NO\uparrow + 4H_2O.$$

(ii) Netirpsta šarmuose ir amonio sulfide ar polisulfide.

§ 195. Jodidų veikimas.— (i) Suleidžiant ne labai praskiestą ir silpnai rūgštų bismuto nitrato - $Bi(NO_3)_3$ tirpalą su kalio jodidu - KJ, pasidaro juodos nuosėdos:

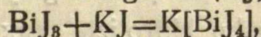


$$Bi(NO_3)_3 + 3KJ = BiJ_3\downarrow + 3KNO_3,$$

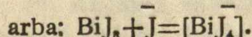


arba: $$\overset{+++}{Bi} + 3\overset{-}{J} = BiJ_3\downarrow.$$

Pridedant reagento (KJ) daugiau, nuosėdos ištirpsta:



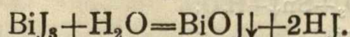
$$BiJ_3 + KJ = K[BiJ_4],$$



arba: $$BiJ_3 + \overset{-}{J} = [\overset{-}{BiJ_4}].$$

(ii) Suleidžiant p r a s k i e s t u s bismuto druskų ir jodidų tirpalus, atsiranda o r a n ž i n ė s b i s m u t o o k s i j o d i d o-

BiOJ nuosėdos ir visas skystimas kurį laiką turi geltonos spalvos:



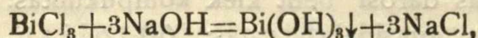
$$BiJ_3+H_2O=BiOJ\downarrow+2HJ.$$

Pastaba. — Kadangi bismuto oksijodidas - BiOJ labai menkai tetirpsta vandeny (taip pat — prask. acto rūgšty), tai bismuto oksijodido-BiOJ susidarymo reakcija labai tinka bismutui identifikuoti. Esant drauge su bismutu ir kitiems metalams, identifikacijos reakcija galima atlikti šitokiu būdu.

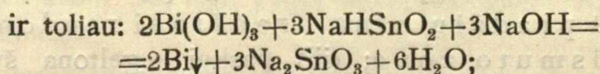
Ant porcelENinės plokštelės uždeda tiriamojo skystimo lašą ir paskui kalio jodido - KJ tirpalo. Esant vario(II) ar geležies(III), tuojau atsipalaiduoja jodas - J_2; jam pašalinti sausai garina dirbamąjį mišinį (ant porcelENinės plokštelės), o ant liekanų užlašina (2—3 lašus) vandens ir šildo. Geltona ar oranžinė mišinio spalva (event. oranžinės spalvos drumzlės) rodys bismuto esant.

Esant švino, pasidaro sakytomis sąlygomis švino jodido geltonos nuosėdos. Kad šių nuosėdų spalva neužstotų bismuto geltonos spalvos, reikia pakelti porcelENinės plokštelės vienas šonas; tuomet nuslinkęs skystimas, laisvas nuo nuosėdų, turi būti geltonos spalvos. Atliekant sakytu būdu reakciją, kiti metalai taip pat nekliudo.

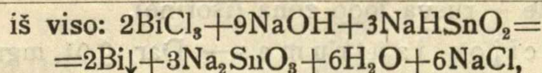
§ 196. Reakcija su stanitais ($NaHSnO_2$, $KHSnO_2$). — Naujai paruoštas natrio ar kalio stanitas ($NaHSnO_2$, $KHSnO_2$) išskiria labai charakteringas, juodas metalinio bismuto nuosėdas:



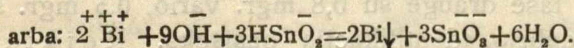
$$BiCl_3+3NaOH=Bi(OH)_3\downarrow+3NaCl,$$



ir toliau: $$2Bi(OH)_3+3NaHSnO_2+3NaOH= =2Bi\downarrow+3Na_2SnO_3+6H_2O;$$



iš viso: $$2BiCl_3+9NaOH+3NaHSnO_2= =2Bi\downarrow+3Na_2SnO_3+6H_2O+6NaCl,$$



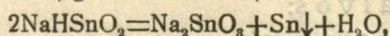
arba: $$2\overset{+++}{Bi}+9\overset{-}{O}H+3HSn\overset{-}{O}_2=2Bi\downarrow+3Sn\overset{--}{O}_3+6H_2O.$$

Reakcijos atlikimas. — Šiai labai jautriai ir bismutui charakteringai reakcijai atlikti, suleidžia keletą 2-N alavo(II) chlorido-$SnCl_2$ lašų su 5 $cm.^3$ 2-N kalio ar natrio hidroksido (KOH, NaOH); į taip paruoštą skaidrų skystimą deda 1—2 lašu tiriamojo skystimo*). Esant bismuto, tuojau atsiranda juodų nuosėdų.

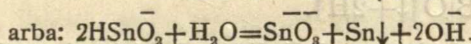
---

*) Galima stanito tirpalo pilti tiesiog ant bismuto hidroksido nuosėdų. Jei kalbamos nuosėdos buvo ant filtro paviršiaus, tuomet nuo stanito atsiranda juoda dėmė.

P a s t a b a. — (i) Stanito ($NaHSnO_2$, $KHSnO_2$) tirpalai, virinami ar ilgiau stovėdami, gali ir savaime (nėsant bismuto) sudaryti juodų nuosėdų:



$$2NaHSnO_2 = Na_2SnO_3 + Sn\downarrow + H_2O,$$



arba: $2H\overline{SnO_2} + H_2O = \overline{\overline{SnO_3}} + Sn\downarrow + 2\overline{OH}$.

Todel Bi identifikacijos reakcijai atlikti, reikalinga turėti naujai pagamintas stanitas.

(ii) Švino druskos koncentruotame šarmingame stanito tirpale taip pat gali atpalaiduoti metalinį šviną juodų nuosėdų pavidalu; bet jei būtų išlaikytos anksčiau nurodytos reakcijos sąlygos ir jei švino nebūtų labai daug, metalinio švino juodų nuosėdų iš karto (15 minučių laikotarpy) nepasidaro.

§ 197. Reakcija su cinchoninu. — Suleidus bismuto neutralų (arba labai menkai parūgštintą) tirpalą su cinchonino ir kalio jodido tirpalu *), atsiranda oranžinai raudonų nuosėdų.

R e a k c i j o s a t l i k i m a s. — Deda ant filtruojamojo popierėlio, cinchonino ir kalio jodido tirpalu suvilgyto, neutralaus tiriamojo tirpalo lašą. E s a n t b i s m u t o, a t s i r a n d a o r a n ž i n a i r a u d o n a d ė m ė.

Nėsant kitų metalų, reakcija galima atlikti ir paprastai, t. y. mėgintuvėly.

P a s t a b a. — Drauge su bismutu esant vario, kadmio, gyvsidabrio ir švino, kalbamoji reakcija duoda tikrų nurodymų, tik dėmės vaizdas darosi bent kiek komplikuotas: (i) dėmės centre bus baltas gyvsidabrio ratas; (ii) t o l i a u n u o š i o r a t o i š p r a d ž i ų e i n a o r a n ž i n a i r a u d o n o s s p a l v o s b i s m u t o z o n a; (iii) paskui — geltona švino zona; (iv) galų gale — rusva jodo zona (išorinė).

R e a k c i j o s j a u t r u m a s. — Dar 0,01 mgr. bismuto esant viename laše drauge su 0,8 mgr. vario, 0,5 mgr. švino, 0,3 mgr. gyvsidabrio, identifikacija pasiseka. R e i k i a t i k, k i e k g a l i m a, v e n g t i r ū g š t i e s.

§ 198. S a u s o s r e a k c i j o s. — Bismuto junginiai, kaitinami ant sodos-anglies šipulėlio, daro trupaus **) metalo

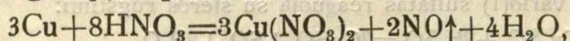
*) Reikalingą čia cinchonino ir kalio jodido tirpalą paruošia šitaip: suleidžia 1 gr cinchonino su 100 cm.³ vandens, šildo; cinchoninui nevisam ištirpus, prideda truputį (labai mažai!) praskiestos azoto rūgšties ir vėl šildo; prie skaidraus ir ataušinto skystimo dabar prideda kalio jodido - KJ 2 gr.

**) Metalinio bismuto ašarėlė, slėgiama, subyra.

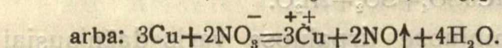
ašarėlę, o kaitinami drauge su soda pučiamojo vamzdelio liepsnoj, padaro, be ašarėlės, dar geltoną inkrustaciją (Bi_2O_3). Kadangi anksčiau sakytoji bismuto oksido (Bi_2O_3) inkrustacija mažai tesiskiria savo išvaizda nuo atatinkamos švino oksido (PbO) inkrustacijos, reikalinga ši inkrustacijos reakcija patobulinti, paverčiant bismuto oksidą jodidu. Šiam reikalui maišo sausą tiriamąją substancija su sausu kalio jodidu ir siera (1:1), deda visą mišinį ant anglies ir iš pradžių degina sierą (jodidui iš kalio jodido išskirti), o paskui mišinį kaitina smarkiau. Pasidariusi dabar inkrustacija bus aiškiai raudona, jei esti bismuto.

VARIS - Cu.

§ 199. Metalinis varis lengvai ištirpsta prask. azoto rūgšty, taip, antai:



$$3Cu+8HNO_3=3Cu(NO_3)_2+2NO\uparrow+4H_2O,$$

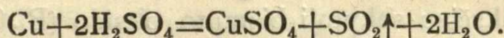


arba: $3Cu+2\overset{-}{NO_3}=3\overset{++}{Cu}+2NO\uparrow+4H_2O.$

Kad reakcijos tarp metalinio vario ir azoto rūgšties produktai ir jų kiekis pareina nuo azoto rūgšties koncentracijos ir temperatūros, rodo tai žemiau dedamoji lentelė. Lentelės daviniai liečia 0,3 gr. metalinio vario tirpimo procesą dideliame azoto rūgšties pertekliuje.

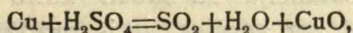
t°C	Azoto rūgšties koncentracija.	NO_2 mgr.	N_2O_3 mgr	NO cm.³	N_2O cm.³
65	9%	..	6,45	58,5	2,61
65	17,11%	..	16,02	54,3	3,36
60	17,11%	..	23,4	52,26	4,03
25	24,84%	..	34,15	51,57	1,35
20	32,36%	..	60,49	45,9	
20	39,82%	..	74,16	39,0	
20	47,49%	76,7	141,4		
17	55,79%	177,9	104,03		
0	65,30%	340,5	40,0		
15	65,30%	329,9	42,3		
50	65,30%	327,9	44,7		

Karšta konc. sieros rūgštis taip pat tirpina metalinį varį:

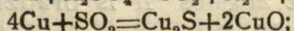


$$Cu+2H_2SO_4=CuSO_4+SO_2\uparrow+2H_2O.$$

Pastaba.— Paskutiniosios reakcijos mechanizmas yra gana komplikuotas, ir dar nėra galutinai paaiškėję, kaip reakcija tiksliai įvyksta atskiromis stadijomis. Yra davinių manyti reakciją čia einant pagal tokias lygtis:

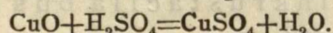


$$Cu+H_2SO_4=SO_2+H_2O+CuO,$$

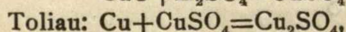


$$4Cu+SO_2=Cu_2S+2CuO;$$

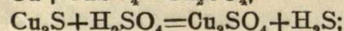
o pasidaręs vario oksidas ištirpsta sieros rūgšty:



$$CuO+H_2SO_4=CuSO_4+H_2O.$$

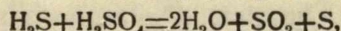


Toliau: $Cu+CuSO_4=Cu_2SO_4$,

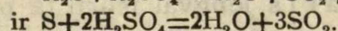


$$Cu_2S+H_2SO_4=Cu_2SO_4+H_2S;$$

pasidaręs hidrosulfidas - H_2S reaguoja su konc. sieros rūgštimi:

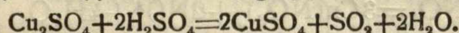


$$H_2S+H_2SO_4=2H_2O+SO_2+S,$$



ir $S+2H_2SO_4=2H_2O+3SO_2$.

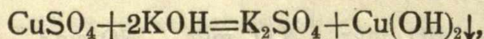
Be to, vario(I) sulfatas reaguoja su sieros rūgštimi:



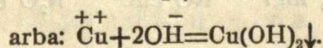
$$Cu_2SO_4+2H_2SO_4=2CuSO_4+SO_2+2H_2O.$$

Savo druskų vandeniniuose tirpaluose varis dažniausiai būna divalentis.

§ 200. Šarmų veikimas.— Išskiria mėlynas nuosėdas įvairios sudėties, destis kokia koncentracija ir temperatūra: $(CuO_2H_2)_3CuSO_4.H_2O$, $Cu(OH)_2$ ir t.t.; taip, antai:



$$CuSO_4+2KOH=K_2SO_4+Cu(OH)_2\downarrow,$$

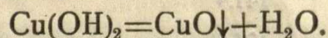


arba: $\overset{++}{Cu}+2\overset{-}{OH}=Cu(OH)_2\downarrow$.

Nuosėdų savybės.— (i) Lengvai ištirpsta rūgštyse ir amoniake.

(ii) Ištirpsta konc. šarmuose, susidarant tam tikrai koloidaliai sistemai; yra davinių manyti, kad čia pasidaro ir tirpių kupritų — $NaHCuO_2$, $KHCuO_2$. Praskiedžiant vandeniu tokius tirpalus, išsiskiria rusvai juodos vario oksido - CuO nuosėdos.

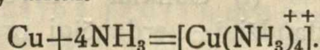
(iii) Virinamos pakeičia savo spalvą, pasidarant rusvai juodam vario oksidui:



$$Cu(OH)_2=CuO\downarrow+H_2O.$$

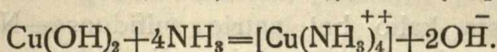
Pastaba.— Esant vario druskų tirpale glicerino, vynuogių rūgšties ir kitų organinių junginių su hidroksilo - OH radikalu, vario hidroksidas neišeina nuosėdomis ir tik tirpalas nusidažo mėlynai.

§ 201. Amoniako veikimas. — Maži prask. amoniako kiekiai nusodina mėlynai žalias oksidruskes. Pilant amoniako truputį daugiau, nuosėdos tuč tuojau pranyksta ir t i r p a l a s į g a u n a nepaprastai g r a ž i o s t a m s i a i m ė l y n o s s p a l v o s; taip, antai:



$$Cu+4NH_3=[Cu(NH_3)_4]^{++}.$$

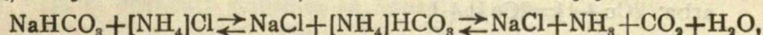
P a s t a b a. — Amoniakas tirpina vario oksidruskių bei vario hidroksido nuosėdas ir tuomet, kai kalbamųjų nuosėdų pasidaro nuo šarmų (KOH, NaOH), sodos (Na_2CO_3); taip, antai:



$$Cu(OH)_2+4NH_3=[Cu(NH_3)_4]^{++}+2O\bar{H}.$$

R e a k c i j o s j a u t r u m a s. — Reakcija nėra labai jautri, tačiau gerai tinka ne visai mažiems vario kiekiams aptikti. Nikelis, o dalinai ir kobaltas, kenkia šiai reakcijai, kadangi jie sudaro spalvotų kompleksinių druskų ($[Ni(NH_3)_4](NO_3)_2.H_2O$, $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$, $[Ni(NH_3)_4]SO_4.2H_2O$ yra mėlynos spalvos).

§ 202. A m o n i a k a l i n i a i v a r i o t i r p a l a i t u r i g a n a p a s t o v i ų k o m p l e k s i n i ų v a r i o t e t r a m i n o - $[Cu(NH_3)_4]^{++}$ j o n ų (be $[Cu(NH_3)_4]^{++}$, kartais gali būti ir tokių kompleksinių jonų, kur amoniako molekulų skaičius komplekse yra didesnis ar mažesnis kaip 4, tai pareina nuo temperatūros, koncentracijų ir nuo aniono rūšies *)), todel tokie tirpalai išsilaiko skaidrūs, dargi šarmų pridėjus; tačiau, šarmų koncentracijai augant ir pašarmintus tirpalus virinant, vario hidroksido, event. vario oksido nuosėdų vis delto pasidaro. Vntra vertus, jau mažiausiųjų amoniako kiekių, sakysime to amoniako, kurio atsiranda reakcijoj:

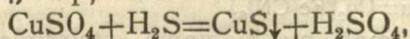


$$NaHCO_3+[NH_4]Cl\rightleftarrows NaCl+[NH_4]HCO_3\rightleftarrows NaCl+NH_3+CO_2+H_2O,$$

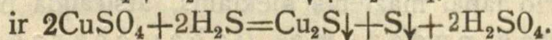
užtenka, kad susidarytų kompleksiniai vario poliamino jonai - $[Cu(NH_3)_x]^{++}$

P a s t a b a. — Tenka pažymėti, kad mėlyna amoniakalinio vario tirpalo spalva atsiranda ir del susidariusio vario hidroksido - $Cu(OH)_2$ zolio; vadinasi, vario hidroksido nuosėdos (gelis) dalinai duodasi amoniako peptizuojamos ir tokiu būdu pavirsta koloidaliu tirpalu.

§ 203. Hidrosulfido - H_2S veikimas. — Ne labai parūgštintame (iki 4 - N HCl 40°C ir iki 1 - N HCl 100°C) tirpale hidrosulfidas - H_2S išskiria rusvai juodas nuosėdas—CuS, Cu_2S ir S mišinį; taip, antai:

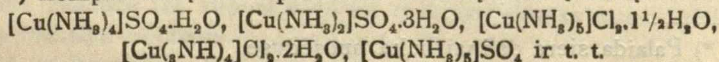


$$CuSO_4+H_2S=CuS\downarrow+H_2SO_4,$$

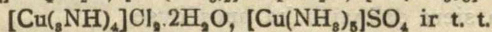


$$\text{ir } 2CuSO_4+2H_2S=Cu_2S\downarrow+S\downarrow+2H_2SO_4.$$

*) Kompleksinių vario poliamino druskų būna įvairių:



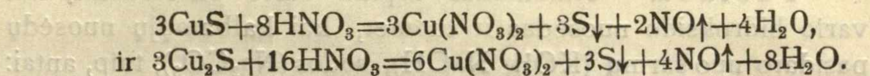
$[Cu(NH_3)_4]SO_4.H_2O$, $[Cu(NH_3)_2]SO_4.3H_2O$, $[Cu(NH_3)_5]Cl_2.1^1/_2H_2O$,



$[Cu(_3NH)_4]Cl_2.2H_2O$, $[Cu(NH_3)_5]SO_4$ ir t. t.

Pastaba. — Neutraliuose tirpaluose kalbamos reakcijos produktai dalinai lieka tirpale zolio pavidalu, tačiau, rūgščių ir temperatūros veikiami, jie koaguliuojasi (pavirsta geliu) ir tuomet duodasi filtruojami.

Nuosėdų savybės. — (i) Sunkiai tetirpsta šaltose praskiestose rūgštyse, bet sklandžiai—verdančioj prask. azoto rūgšty*):

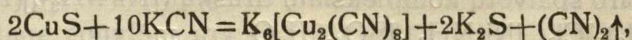


$$3CuS+8HNO_3=3Cu(NO_3)_2+3S\downarrow+2NO\uparrow+4H_2O,$$

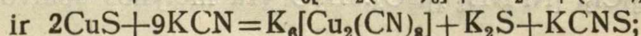
ir $$3Cu_2S+16HNO_3=6Cu(NO_3)_2+3S\downarrow+4NO\uparrow+8H_2O.$$

(ii) Netirpsta kalio bei natrio sulfiduose—Na_2S, K_2S, bet gerokai tirpsta kalio bei amonio polisulfiduose, pasidarant kalio bei amonio vario tetrasulfidams - $KCuS_4$,$[NH_4]CuS_4$.

(iii) Naujai pagamintos nuosėdos ($Cu_2S+CuS+S$) ištirpsta kalio cianide; taip, antai:



$$2CuS+10KCN=K_6[Cu_2(CN)_8]+2K_2S+(CN)_2\uparrow,$$

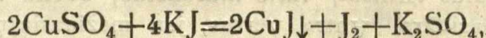


ir $$2CuS+9KCN=K_6[Cu_2(CN)_8]+K_2S+KCNS;$$

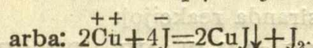
todel *kalio cianido pertekliuj ištirpę vario junginiai jau nesiduoda hidrosulfido*-H_2S *nusodinami.*

§ 204. Jodidų veikimas.

— Išskiria rusvai baltą vario(I) jodidą - CuJ:



$$2CuSO_4+4KJ=2CuJ\downarrow+J_2+K_2SO_4.$$



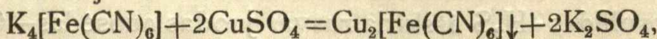
arba: $$2\overset{++}{Cu}+4\overset{-}{J}=2CuJ\downarrow+J_2.$$

Del išsiskyrusio palaido jodo tirpalas ir nuosėdos nusidažo rusvai. Kalio jodido - KJ tirpalu perplautos nuosėdos atrodo rusvai baltos.

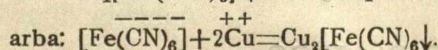
Pastaba. — Kalbamoji reakcija vyksta ne ūmai, bet iš lėto.

§ 205. Reakcija su kalio geležies(II) heksacianidu - $K_4[Fe(CN)_6]$.

— Išskiria rusvai raudonas nuosėdas, einant tokia, sakysime, reakcija:



$$K_4[Fe(CN)_6]+2CuSO_4=Cu_2[Fe(CN)_6]\downarrow+2K_2SO_4,$$



arba: $$\overset{----}{[Fe(CN)_6]}+2\overset{++}{Cu}=Cu_2[Fe(CN)_6]\downarrow.$$

Esant vario labai mažiems kiekiams, atsiranda tik *raudonai rusvas nudažymas* (*labai charakteringas!*).

---

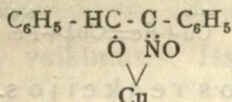
*) Palaida siera dalinai lieka nuosėdose.

Nuosėdų savybės. — Gerai ištirpsta amoniake, blogiau — prask. mineralinėse rūgštyse; acto rūgštis visai menkai tetirpina kalbamas vario geležies(II) heksacianido- $Cu_2[Fe(CN)_6]$ nuosėdas.

Reakcijos jautrumas.— Reakcija duoda teigiamųjų nurodymų, dar esant 0,01 mgr. vario 2 cm.³ tirpalo; reikalinga tik pašalinti kiek galima mineralinės rūgštys (garinant) ir paskui tiriamas tirpalas suleisti su natrio acetatu iki neutralios ar labai silpnai rūgščios reakcijos (lakmus!) *). Kalio, natrio ir amonio chloridai, o ypač amoniakas ir šarmai smarkiai mažina reakcijos jautrumą.

Pastaba. — Esant tiriamame tirpale geležies $\left(\overset{+++}{Fe}\right)$, reakcijos su kalio geležies(II) heksacianidu visai negalima pavartoti.

§ 206. Reakcija su benzoinoksimu - $\begin{array}{c} C_6H_5CHOH \\ | \\ C_6H_5CNOH \end{array}$. — Suleidžiant benzoinoksimo alkoholinį (galima ir amoniakalinį) tirpalą su vario amoniakaliniu tirpalu, visas varis išeina žaliomis nuosėdomis tokios sudėties:



$$\begin{array}{c} C_6H_5 - HC - C - C_6H_5 \\ \dot{O} \quad \ddot{N}O \\ \vee \\ Cu \end{array}$$

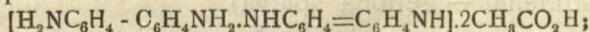
Reakcijos jautrumas.— Dar esant 0,1 mgr. vario 3 cm.³ tirpalo, reakcija pasiseka.

Pastaba.— Kobaltas, nikelis, cinkas ir kadmis, būdami amoniakaliniame tirpale, nesudaro nuosėdų su benzoinoksimu.

§ 207. Reakcija su benzidinu - $NH_2C_6H_5 - C_6H_5NH_2$ **ir kalio cianidu** - KCN.— Uždedant ant filtruojamojo popierėlio neutralaus tiriamojo skystimo lašą, paskui acto rūgšties benzidino tirpalo **) lašą ir pagaliau konc. kalio cianido lašą, atsiranda intensingai mėlyna spalva, jei tirpale būtų bent kiek vario.

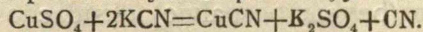
Reakcijos jautrumas.— Reakcija pasiseka, esant minimaliems vario kiekiams. Švinas, gyvsidabris(II), bismutas, kadmis, geležis kalbamajai reakcijai nekliudo.

Reakcijos mechanizmas. — Benzidinas duodasi oksiduojamas iki mėlyno produkto:



$$[H_2NC_6H_4 - C_6H_4NH_2.NHC_6H_4{=}C_6H_4NH].2CH_3CO_2H;$$

o oksidacijos priemonė yra atsipalaiduojąs cianas tokioj, antai, reakcijoj:



$$CuSO_4 + 2KCN = CuCN + K_2SO_4 + CN.$$

---

*) Jei tiriamasis tirpalas buvo šarmingas (amoniakalinis), tai reikia pridėti acto rūgšties iki silpnai rūgščios reakcijos. Mažas acto rūgšties perteklius reakcijai nekliudo.

**) 1 gr. benzidino +10 cm.³ konc. acto r. +50 cm.³ vandens.

Reakcija su benzidinu - $NH_2C_6H_4 - C_6H_4NH_2$ **ir kalio jodidu** - **KJ.** — Neutralų ir labai praskiestą tiriamąjį tirpalą suleidžia su 2 cm.³ kalio jodido tirpalo ir paskui prideda 3 lašus naujai paruošto 1% alkoholinio benzidino tirpalo; po to visą mišinį suplaka. Esant vario, pasidaro tamsiai mėlynos drumzlės.

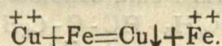
Reakcijos jautrumas. — Nėsant geležies, galima pažinti dar 0,01 mgr. vario 5 cm.³ tirpalo.

§ 208. Metaliniai aliuminis, cinkas, magnis, geležis*) atpalaiduoja metalinį varį iš jo junginių.

Pastaba. — Sakytoji reakcija vyksta ir amoniakaliniame tirpale; vadinasi, nors kompleksinis vario tetramino jonas - $[Cu(NH_3)_4]^{++}$ ir yra gana pastovus, ir jo disociacijos: $[Cu(NH_3)_4]^{++} = Cu^{++} + 4NH_3$, konstanta:

$$\frac{[Cu^{++}] . [NH_3]^4}{[[Cu(NH_3)_4]^{++}]} = const.,$$

yra labai mažas skaičius (galima manyti, kad šioji konstanta yra 5.10^{-10}), tačiau ir šių minimalių vario jonų koncentracijų - $[Cu^{++}]$ jau pakanka, kad įvyktų reakcija:



$$Cu^{++} + Fe = Cu\downarrow + Fe^{++}.$$

§ 209. Sausos reakcijos. — (i) Kaitinami ant anglies drauge su soda ar ant sodos-anglies šipulėlio vario junginiai išskiria metalinį varį raudonų žibučių ar net ašarėlių pavidalu; metalas sunkiai lydosi.

(ii) Vario junginiai suteikia nuo geltono iki žalio nudažymą fosforo druskos karštiems oksidacijos stikleliams ir mėlyną (mėlynai žalią) — ataušintiems, o ataušintiems redukcijos stikleliams suteikia raudonai rusvą nudažymą ir daro juos nepermatomus**), karšti redukcijos stikleliai yra bespalviai.

Borakso stikleliai yra panašūs į fosforo druskos stiklelius, tik karšti borakso stikleliai, būdami mažai tepasotinti vario, jau įgauna oksidacijos liepsnoj žalią spalvą (fosforo druskos stikleliai — geltoną spalvą).

Labai maži vario kiekiai galima pažinti tokiu būdu. Prie silpnai vario pasotinto (beveik bespalvio) oksidacijos stiklelio

*) Tuo tarpu metalinės geležies poveikiu metalinis kadmis nesiduoda atpalaiduojamas iš savo junginių.

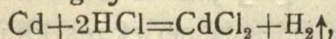
**) Raudonai rusvas nudažymas pareina nuo metalinio vario ir dalinai nuo vario(I) oksido - Cu_2O.

prideda truputį staniolio ir kaitina iš pradžių oksidacijos liepsnoj, kad metalinis alavas pavirstų oksidu, o paskui trumpą laiką redukcijos liepsnoj; stiklelis, būdamas karštas, atrodo tuomet bespalvis, o ataušęs — raudonas, kaip rubinas, ir yra permatomas.

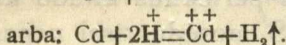
(iii) Kai ineša į karštą liepsnos dalį vario junginių, liepsna igauna gražią žalią spalvą; reakcija yra labai jautri, bet jei vario junginiai būtų iš pradžių suvilgyti druskos rūgštimi, liepsna nusidažo melsvai.

KADMIS - Cd.

§ 210. Metalinis kadmis sklandžiai ištirpsta jau praskiestose rugštyse:



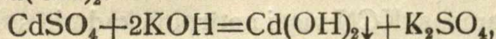
$$Cd + 2HCl = CdCl_2 + H_2\uparrow,$$



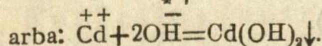
arba: $Cd + 2\overset{+}{H} = \overset{++}{Cd} + H_2\uparrow.$

Kadmio druskos, o ypač kadmio haloididai ($CdCl_2$, $CdBr_2$, CdJ_2) menkai tesiskaido į jonus (analogija tarp kadmio ir gyvsidabrio).

§ 211. Šarmų veikimas.— Išskiria baltą kadmio hidroksidą-$Cd(OH)_2$:



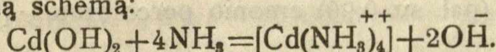
$$CdSO_4 + 2KOH = Cd(OH)_2\downarrow + K_2SO_4,$$



arba: $\overset{++}{Cd} + 2\overset{-}{OH} = Cd(OH)_2\downarrow.$

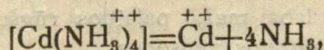
Nuosėdų savybės.— Sklandžiai ištirpsta rugštyse, amoniako pertekliuj, bet labai menkai — šarmų pertekliuj.

§ 212. Amoniako veikimas.— Išskiria baltas kadmio hidroksido - $Cd(OH)_2$ nuosėdas, kurios tačiau sklandžiai ištirpsta reagento (amoniako) pertekliuj; ištirpimas eina, sakysime, pagal tokią schemą:



$$Cd(OH)_2 + 4NH_3 = [\overset{++}{Cd(NH_3)_4}] + 2\overset{-}{OH}.$$

Pastaba. — (i) Pasidaręs čia kompleksinis kadmio tetramino jonas - $[\overset{++}{Cd(NH_3)_4}]$ yra mažiau pastovus, kaip kai kurių kitų metalų poliamino jonai — $[\overset{++}{Cu(NH_3)_4}]$, $[\overset{++}{Zn(NH_3)_4}]$; todel pusiausvirą:

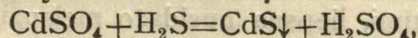


$$[\overset{++}{Cd(NH_3)_4}] = \overset{++}{Cd} + 4NH_3,$$

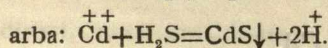
turi atatikti ne labai maža palaido amoniako - NH_3 ir kadmio jonų - $\overset{++}{Cd}$ koncentracija. Taigi, virinant amoniakalinius kadmio tirpalus ar suleidžiant juos su šarmais, gali atsirasti kadmio hidroksido - $Cd(OH)_2$ nuosėdų.

(ii) Be $[Cd(NH_3)_4]^{++}$, kartais gali būti ir tokių kompleksinių jonų, kur amoniako molekulų skaičius komplekse yra didesnis ar mažesnis, kaip 4; tai pareina nuo temperatūros, koncentracijų ir dar nuo anionų rūšies *).

§ 213. Sulfidų veikimas. — Hidrosulfidas - H_2S ir šarmingųjų metalų bei amonio sulfidai (Na_2S, K_2S, $[NH_4]_2S$) išskiria geltoną kadmio sulfidą:



$$CdSO_4 + H_2S = CdS\downarrow + H_2SO_4,$$



arba: $\overset{++}{Cd} + H_2S = CdS\downarrow + 2\overset{+}{H}$.

P a s t a b a. — (i) Nuosėdų spalva būna kiek tamsesnė, kai hidrogeno jonų koncentracija - $[\overset{+}{H}]$ yra ne labai maža**).

(ii) Palaidų rūgščių kiek didesnis perteklius kliudo kalbamajai reakcijai, ir kadmio sulfido - CdS nuosėdų visai nepasidaro, kai druskos rūgšties koncentracija bus didesnė, kaip 2,5 - N (20°C); vis delto nusodinimas čia įvyksta, kai dirbamame tirpale druskos rūgšties koncentracija nėra didesnė, kaip 1-N (20°C) ***).

N u o s ė d ų t i r p i n g u m a s. — (i) Karštos prask. mineralinės rūgštys tirpina kadmio sulfidą****).

(ii) Kalio cianidas - KCN visai netirpina kadmio sulfido - CdS nuosėdų (skirtumas tarp Cd ir Cu).

P a s t a b a. — Kadmio tetracianido jonai - $[Cd(CN)_4]^{--}$, kurių pasidaro, kai kadmio druskos suleistos su kalio cianido pertekliumi, nėra taip pastovūs, kaip kiti kompleksiniai jonai, ypač $[Ag(CN)_2]^{-}$, $[Cu_6(CN)_8]^{--}$, ir todel duodasi hidrosulfido - H_2S lengvai suardomi.

§ 214. Reakcija su amonio perchloratu. — Ištirpęs konc. amoniake (pal. sv. 0,90) amonio perchloratas - $[NH_4]ClO_4$

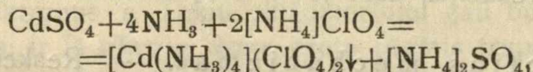
*) Kompleksinių kadmio poliamino druskų būna įvairių: $[Cd(NH_3)_2]Cl_2$, $[Cd(NH_3)_4]SO_4.2H_2O$ ir t. t.

**) Kadmio sulfido spalva ir kai kurios kitos savybės pareina nuo nusodinimo sąlygų: iš 2% druskos rugšties tirpalo eina paprastoj temperatūroj oranžinai geltonos, geros filtruoti nuosėdos, o virimo temperatūroj rausvai geltonos. O esant labai mažai palaidos rūgšties koncentracijai, pasidaro blogos filtruoti geltonos nuosėdos.

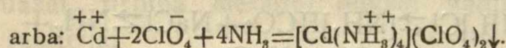
***) Norint atlikti kadmio sulfido - CdS nusodinimą aukštesnėse temperatūrose, reikia dar sumažinti palaidos rūgšties koncentracija.

****) Jei sulfidų nuosėdos buvo pagamintos, veikiant hidrosulfidu - H_2S gyvsidabrio ir kadmio druskų mišinį, tai kadmio sulfidas, prask. mineralinės rūgšties veikiamas, toli gražu ne visas duodasi ištirpinamas.

išskiria baltas kristalines kadmio tetramino perchlorato - $[Cd(NH_3)_4](ClO_4)_2$ nuosėdas; reakcija eina čia pagal tokią schemą:



$$CdSO_4 + 4NH_3 + 2[NH_4]ClO_4 = \\ = [Cd(NH_3)_4](ClO_4)_2\downarrow + [NH_4]_2SO_4,$$



arba: $\overset{++}{Cd} + 2\overset{-}{ClO_4} + 4NH_3 = \overset{++}{[Cd(NH_3)_4]}(ClO_4)_2\downarrow$.

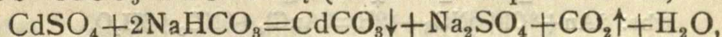
Pastaba.— Kadangi varis sakytomis sąlygomis nepadaro nuosėdų, todel reakcija tinka kadmiui aptikti ir tąsyk, kai jo esti mišiny su variu; reikalinga tačiau, prieš darant reakciją, sukoncentruoti tiriamasis tirpalas.

§ 215. Reakcija su alkaloidais brucinu, chininu.— Alkaloidai brucinas, chininas sudaro drauge su kadmiu kompleksinius bromidus, kurie pasižymi savo labai menku tirpingumu.

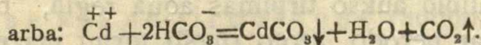
Reakcijos atlikimas. — Suleidžia (ant laikrodžio stiklo) keletą lašų neutralaus tiriamojo tirpalo (kadmis turi būti jame kadmio sulfato ar bromido pavidalu) su 1 $cm.^3$ brucino sulfatu (1% koncentracijos) ir paskui prideda apie 5 lašus prisotinto kalio bromido - KBr tirpalo. Esant kadmio, pasidaro baltos kristalinės nuosėdos tuojau, arba kuriam laikui praslinkus.

Reakcijos jautrumas.— Reakcija yra labai jautri; varis, geležis(III) reakcijai nekliudo.

§ 216. Reakcija su natrio hidrokarbonatu - $NaHCO_3$ ir amonio chloridu - $[NH_4]Cl$. — Suleidžiant kadmio druskų tirpalą su amonio chloridu ir paskui su natrio hidrokarbonato- $NaHCO_3$ pertekliumi, atsiranda baltų kadmio karbonato - $CdCO_3$ nuosėdų (skirtumas tarp Cd ir Cu).



$$CdSO_4 + 2NaHCO_3 = CdCO_3\downarrow + Na_2SO_4 + CO_2\uparrow + H_2O,$$



arba: $\overset{++}{Cd} + 2\overset{-}{HCO_3} = CdCO_3\downarrow + H_2O + CO_2\uparrow$.

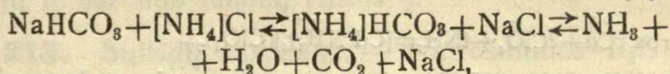
Vadinasi, amonio druskų buvimas nekenkia šiai reakcijai.

Reakcijos atlikimas.— Neutralus ar labai silpnai parūgštintas kadmio druskos tirpalas suleidžiamas su 3—4 $cm.^3$ 10% amonio chlorido tirpalu*) ir paskui su lygiu tūriu prisotinto natrio hidrokarbonato tirpalu.

*) Jei tirpale jau yra amonio druskų, tai nėra reikalo dėti amonio chlorido.

R e a k c i j o s j a u t r u m a s. — Dar esant 0,1 mgr. kadmio viename $cm.^3$ tirpalo, atsiranda baltų nuosėdų; varis nekliudo šiai reakcijai, nors jo ir būtų 5 kartus daugiau, kaip kadmio.

R e a k c i j o s m e c h a n i z m a s. — Reakcijoj:



$$NaHCO_3 + [NH_4]Cl \rightleftarrows [NH_4]HCO_3 + NaCl \rightleftarrows NH_3 + \\ + H_2O + CO_2 + NaCl,$$

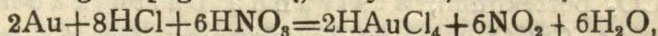
a t s i p a l a i d a v u s i o a m o n i a k o k o n c e n t r a c i j a - $[NH_3]$ y r a p e r m a ž a, kad galėtų susidaryti kompleksiniai kadmio tetramino jonai - $[Cd(NH_3)_4]^{++}$ (žiūr. § 212), ypač kai esti dar ir karbonato jonų - $\overset{--}{CO_3}$, kurie sudaro netirpų kadmio karbonatą - $CdCO_3$.

§ 217. **Kalio geležies(II) heksacianido - $K_4[Fe(CN)_6]$ veikimas.** — Išskiria baltas nuosėdas, kurios netirpsta šarmuose.

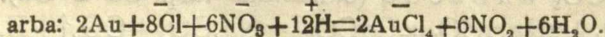
§ 218. S a u s i k a d m i o j u n g i n i a i, kaitinami drauge su soda pučiamojo vamzdelio liepsnoj, padaro rusvą (kartais iš paviršiaus margą) inkrustaciją. Esant kadmio mažiems kiekiams, inkrustacija iš krašto turi rusvą spalvą, o arčiau vidaus — mėlyną spalvą. Kadmio inkrustacija (CdO), paliesta redukcijos liepsnos, pranyksta, kadangi atsipalaidavęs metalinis kadmis yra gana lakus.

AUKSAS - Au.

§ 219. M e t a l i n i s a u k s a s, bendrai imant, n e t i r p s t a r ū g š t y s e, atskirai paimtose, tačiau jis i š t i r p s t a a q u a r e g i a pagal tokią, sakysime, schemą:



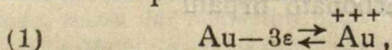
$$2Au + 8HCl + 6HNO_3 = 2HAuCl_4 + 6NO_2 + 6H_2O,$$



arba: $2Au + 8\overset{-}{Cl} + 6\overset{-}{NO_3} + 12\overset{+}{H} = 2AuCl_4 + 6NO_2 + 6H_2O.$

P a s t a b a. — Metalinio aukso tirpimas aqua regia, bet ne azoto rūgšty, visai dar nerodo azoto rūgštį turint mažesnės oksidacijos galios, kaip aqua regia. Ir tikrai.

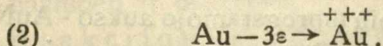
Auksas, kaipo taurus metalas, neturi didelio palinkimo patapti aukso jonais - $\overset{+++}{Au}$, bet aukso jonai turi gana žymų palinkimą redukuotis iki palaido metalo. Tokiu būdu pusiausviroj:



$$(1) \qquad Au - 3\varepsilon \rightleftarrows \overset{+++}{Au},$$

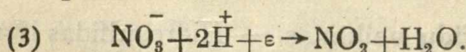
aukso jonų koncentracija - $\left[\overset{+++}{Au}\right]$ turi būti visai maža.

Suprantamas dalykas, kad metaliniam auksui patapti aukso jonu - $\overset{+++}{Au}$, reikalingas tam tikro oksidatoriaus veikimas, kuris prisiimtų elektronus - ε. Tokiu oksidatoriumi gali būti čia konc. azoto rūgštis; ir iš tikrųjų, konc. azoto rūgštis truputį, nors ir labai mažai, tirpina metalinį auksą; vadinasi, jos poveikiu vyksta reakcija:



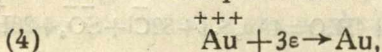
$$(2) \qquad Au - 3\varepsilon \rightarrow \overset{+++}{Au}.$$

Tai įvyksta ryšiumi su tuo, kad azoto rūgštis redukuojasi ir tokiu būdu prisiima elektronus:



$$(3) \qquad \overset{-}{NO_3} + 2\overset{+}{H} + \varepsilon \rightarrow NO_2 + H_2O.$$

Tačiau kalbamieji procesai tuojau sustoja, kai bus pasiekta tam tikra, labai maža aukso jonų koncentracija - $[\overset{+++}{Au}]$. Jų vietoj ima tuomet eiti procesai:

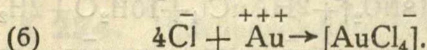


$$(4) \qquad \overset{+++}{Au} + 3\varepsilon \rightarrow Au,$$

ir drauge: $(5) \qquad NO_2 + H_2O - \varepsilon \rightarrow \overset{-}{NO_3} + 2\overset{+}{H}.$

Taigi aukso tirpimo azoto rūgšty procesas negali eiti bent kiek toliau.

Bet reakcija(1) turės eiti viršutinio iešmelio kryptimi, jei pašalintume aukso paprastus jonus - $\overset{+++}{Au}$. Tai galima pasiekti, pridedant druskos rūgšties, kadangi:



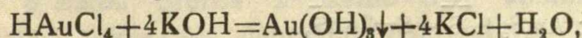
$$(6) \qquad 4\overset{-}{Cl} + \overset{+++}{Au} \rightarrow [Au\overset{-}{Cl_4}].$$

Vadinasi, čia pasidaro kompleksinių aukso tetrachlorido jonų - $[Au\overset{-}{Cl_4}]$, paprastiems aukso jonams - $\overset{+++}{Au}$ pranykstant *).

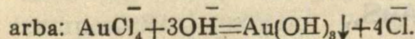
Tirpaluose pasitaiko trivalentis auksas (Au(III)) ir kartais monovalentis (Au(I)) **).

§ 220. Šarmų veikimas.

— Išskiria koncentruotuose aukso tirpaluose raudonai rusvas nuosėdas:



$$HAuCl_4 + 4KOH = Au(OH)_3\downarrow + 4KCl + H_2O,$$

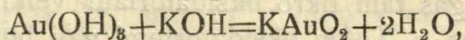


arba: $Au\overset{-}{Cl_4} + 3\overset{-}{OH} = Au(OH)_3\downarrow + 4\overset{-}{Cl}.$

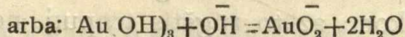
*) Aiškus dalykas, kad metalinį auksą šiek tiek tirpina ir pasidarę, pagal reakciją: $3HCl + HNO_3 = NOCl + Cl_2 + H_2O$, nitrozilchloridas - NOCl bei palaidas chloras - Cl_2, tačiau tai turi čia antraeilės reikšmės.

**) Monovalentis auksas pasitaiko tirpaluose kompleksinių junginių pavidalu ($K[Au(CN)_2]$, $Na[Au(CN)_2]$ ir t. t.)

N u o s ė d ų s a v y b ė s.— Turi amfoterinį pobūdį: tirpsta rūgštyse ir šarmuose; taip, antai:



$$Au(OH)_3+KOH=KAuO_2+2H_2O,$$

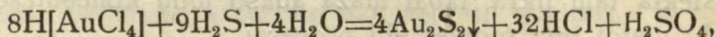


arba: $Au(OH)_3+OH^- = AuO_2^- +2H_2O$

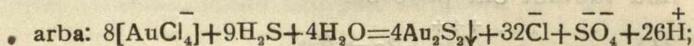
§ 221. Amoniako veikimas. — Išskiria nešvariai geltonas nuosėdas—įvairių junginių (sprogstamojo aukso - $AuN_2H_3.3H_2O$, $Au(NH)Cl$ ir kitų) mišinį. Sausas sprogstamasis auksas yra nepastovus ir gali padaryti e k s p l o z i j ą.

§ 222. Sulfidų veikimas. — Hidrosulfidas ir tirpūs metalų sulfidai išskiria:

a) š a l t u o s e tirpaluose j u o d a s nuosėdas:

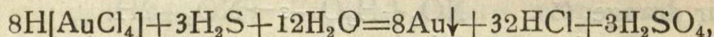


$$8H[AuCl_4]+9H_2S+4H_2O=4Au_2S_2\downarrow+32HCl+H_2SO_4,$$

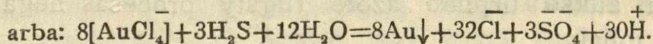


arba: $8[AuCl_4]^-+9H_2S+4H_2O=4Au_2S_2\downarrow+32Cl^-+SO_4^{--}+26H^+$;

b) k a r š t u o s e tirpaluose r u s v a s nuosėdas:



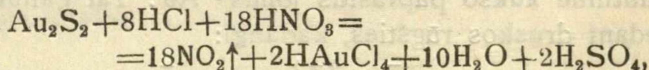
$$8H[AuCl_4]+3H_2S+12H_2O=8Au\downarrow+32HCl+3H_2SO_4,$$



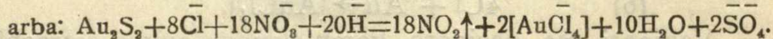
arba: $8[AuCl_4]^-+3H_2S+12H_2O=8Au\downarrow+32Cl^-+3SO_4^{--}+30H^+$.

N u o s ė d ų s a v y b ė s.— Duodasi tirpinamos:

(i) Kai bus paveiktos aqua regia:



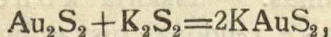
$$Au_2S_2+8HCl+18HNO_3=$$
$$=18NO_2\uparrow+2HAuCl_4+10H_2O+2H_2SO_4,$$



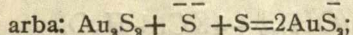
arba: $Au_2S_2+8Cl^-+18NO_3^-+20H^+=18NO_2\uparrow+2[AuCl_4]^-+10H_2O+2SO_4^{--}$.

(ii) Kai bus paveiktos konc. druskos rūgštimi drauge su kietu kalio chloratu - $KClO_4$.

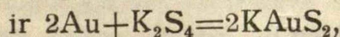
(iii) Kai bus paveiktos šarmingųjų metalų bei amonio polisulfidais — K_2S_x, Na_2S_x, $[NH_4]_2S_x$ (dalinai ir monosulfidais K_2S, Na_2S, $[NH_4]_2S$); taip, antai:



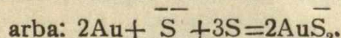
$$Au_2S_2+K_2S_2=2KAuS_2,$$



arba: $Au_2S_2+S^{--}+S=2AuS_2^-$;



ir $2Au+K_2S_4=2KAuS_2$,

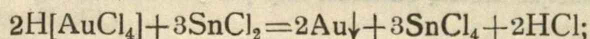


arba: $2Au+S^{--}+3S=2AuS_2^-$.

P a s t a b a.— Šarmingųjų metalų bei amonio tioauratai — $KAuS_2$, $NaAuS_2$, $[NH_4]AuS_2$ — yra tirpūs junginiai; jie egzistuoja tik neutraliame ar šarmingame tarpe, o rugščiame jie tuojau išyra, išskirdami geltonai rusvas nuosėdas.

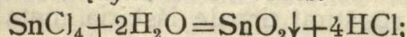
§ **223.** Cassius'o purpuro reakcija. — Suleidžiant praskiestus aukso tirpalus su alavo(II) chloridu, atsipalaiduoja koloidalaus pavidalo auksas, kuris duodasi koloidalios alavo rūgšties - $SnO_2.aq$ adsorbuojamas. Mišinys tuomet įgauna nuo rožių iki purpuro spalvos; o žiūrint pro jį į šviesą, spalva atrodo melsvai žalsva. Jei aukso būtų bent kiek daugiau, galima pastebėti ir drumzlės.

Reakcijos mechanizmas. — Alavas(II) pavirsta alavu(IV):



$$2H[AuCl_4]+3SnCl_2=2Au\downarrow+3SnCl_4+2HCl;$$

drauge su šiuo įvyksta hidrolizis:



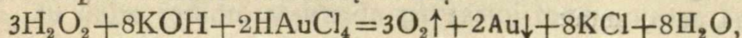
$$SnCl_4+2H_2O=SnO_2\downarrow+4HCl;$$

hidrolizio produktas $SnO_2.aq$ adsorbuoja palaidą auksą - Au.

Reakcijos jautrumas.— Dar esant viename litre 1 mgr. aukso, reakcija duoda ryškių nurodymų; tik, kai aukso yra labai maža, reakcijos mišinys atrodo ne purpuro, bet greičiau geltonos spalvos.

Pastaba.— Reakcijai tinkamu būdu atlikti, reikia staiga suleisti verdantis tiriamasis tirpalas su silpnai parūgštintu alavo(II) chlorido tirpalu (svarbu, kad alavo(II) chlorido tirpale būtų truputis alavo(IV)). Mišinys (100 cm.^{3} tiriamojo skystimo +0,5 cm.^{3} prisotinto $SnCl_2$ tirpalo) reikia tučtuojau smarkiai suplakti.

§ **224.** Hidroperoksido - H_2O_2 veikimas. — Šarmingame tirpale išskiria metalinį auksą:

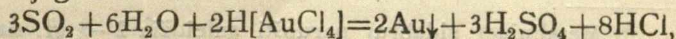


$$3H_2O_2+8KOH+2HAuCl_4=3O_2\uparrow+2Au\downarrow+8KCl+8H_2O,$$

arba: $3H_2O_2+6\bar{O}H+2[AuCl_4]^-=3O_2\uparrow+2Au\downarrow+8\bar{C}l+6H_2O.$

Pastaba.— Nuosėdos atrodo beveik juodos, o labai mažiems aukso kiekiams (3 mgr. viename litre) esant, nuosėdų vietoj atsiranda tik rausva iki melsvos spalva.

§ **225.** Sieros 2 - oksido - SO_2 veikimas. — Išskiria metalinį auksą - Au, paprastoj temperatūroj iš lėto, o aukštoj temperatūroj greitai:



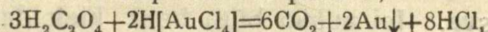
$$3SO_2+6H_2O+2H[AuCl_4]=2Au\downarrow+3H_2SO_4+8HCl,$$

arba: $3SO_2+6H_2O+2[Au\bar{C}l_4]=2Au\downarrow+3\overline{\overline{SO_4}}+8\bar{C}l+12\overset{+}{H}.$

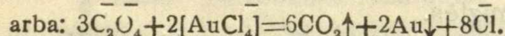
§ **226.** Skruzdžių rūgšties - HCOOH veikimas. — Virinant kurį laiką, sakysime 15 min., konc. (12-N)

skruzdžių rūgšties ir aukso junginių mišinį, išsiskiria metalinio aukso nuosėdos.

§ 227. Rūgštymų rūgšties - $(COOH)_2$ veikimas. — Išskiria paprastoj temperatūroj tik iš lėto, o virimo — greičiau metalinio aukso nuosėdas (skirtumas tarp aukso ir platinos):



$$3H_2C_2O_4 + 2H[AuCl_4] = 6CO_2 + 2Au\downarrow + 8HCl,$$

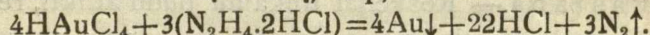


arba: $3\overline{C_2}\overline{O_4} + 2[AuCl_4]^{-} = 6CO_2\uparrow + 2Au\downarrow + 8Cl^{-}$.

Pastaba. — Druskos rūgšties bent kiek didesnieji kiekiai kenkia šiai reakcijai. Metalų chloridai taip pat yra kenksmingi.

§ **228.** Formaldehido veikimas.— Stipriai parūgštintame druskos rūgštimi tirpale išskiria metalinį auksą. Šiltame šarmingame tarpe formaldehidas taip pat išskiria metalinį auksą.

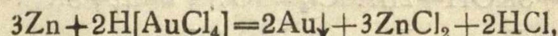
§ **229.** Hidrazino ir hidroksilamino druskų veikimas. — Išskiria neutraliuose, parūgštintuose, šarminguose tirpaluose metalinį auksą; taip, antai:



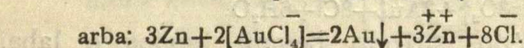
$$4HAuCl_4 + 3(N_2H_4.2HCl) = 4Au\downarrow + 22HCl + 3N_2\uparrow.$$

Pastaba. — Kadangi nuo hidrazino atsipalaiduoja ir kai kurie kiti metalai (platina), tai norint atskirti auksą, galima veikti hidroksilaminu druskos rūgšties tirpale; tam reikalui dirbamasis mišinys turi būti šildomas (iki 80°C) ilgesnį laiką.

§ **230.** Palaidi metalai redukuoja aukso junginius, taip, antai:



$$3Zn + 2H[AuCl_4] = 2Au\downarrow + 3ZnCl_2 + 2HCl,$$



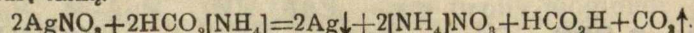
arba: $3Zn + 2[AuCl_4]^{-} = 2Au\downarrow + 3Zn^{++} + 8Cl^{-}$.

Pastaba. — Atskyrimo tikslams ypač tinka metaliniai sidabras ir gyvsidabris.

Reakcijos atlikimas. — (i) Garina dirbamąjį tirpalą drauge su konc. sieros rūgštimi iki pasirodant sunkiems sieros rūgšties garams; likusią substanciją aušina, suleidžia su 25 cm.³ vandens. Taip paruoštą skystimą gerai plaka su 1 gr. metalinio (redukuoto) sidabro *) ir 2 la-

---

*) Metaliniam sidabrui paruošti suleidžia 2—3 gr. sidabro nitrato su 20 cm.³ vandens, paskui su amonio formiatu - $HCO_2[NH_4]$ ir visą mišinį šildo kurį laiką:



$$2AgNO_3 + 2HCO_2[NH_4] = 2Ag\downarrow + 2[NH_4]NO_3 + HCO_2H + CO_2\uparrow.$$

Baltos nuosėdos(Ag) dekantuoja ir paskui gerai perplauna ant filtro karštu vandeniu.

šais 6-N druskos rūgšties. Jei dirbamajam tirpale aukso ir gyvsidabrio būtų daugiau, kaip po 100 mgr., tai pakartotinai *) prideda po 1 gr. metalinio sidabro ir 2 lašu 6-N HCl ir vėl plaka visą mišinį.

Sakytomis sąlygomis išsiskiria visas auksas, gyvsidabris (taip pat visa platina ir dalis seleno bei telurio) palaidų metalų pavidalu, o kiti metalai lieka tirpale.

(ii) Metalinio sidabro vietoj galima pavartoti metalinis gyvsidabris, kurio veikimas bus analogiškas metalinio sidabro veikimui; tai yra gana patogus būdas auksui (taip pat platinai) pašalinti, ypač tūrint galvoj, kad pavartotas metalinio gyvsidabrio perteklius ir susidaręs gyvsidabrio(I) chloridas galima lengvai išlakdinti **), tinkamai kaitinant visas nuosėdas (Au, Pt, Hg, Hg_2Cl_2).

§ 231. **Reakcija su titano(III) chloridu - $TiCl_3$.**—Suleidžiant labai praskiestą aukso tirpalą su titano(III) chlorido - $TiCl_3$ tirpalu, atsiranda intensingai violetinė spalva (titano rūgšties - $TiO_2.nH_2O$ adsorbuotas palaidas auksas). Esant daugiau aukso, atsiranda (virimo temperatūroj) ir mėlynos nuosėdos.

Reakcijos jautrumas. — Esant dar 0,001 mgr. aukso 10 cm.³ tirpalo, reakcija pasiseka.

§ 232. **Reakcija su benzidinu.**—Acto rūgšties benzidino tirpalas ***) daro labai praskiestame aukso tirpale mėlyną nudažymą. Pridedant acto rūgšties daugiau, mėlyna spalva virsta žalia.

Reakcijos jautrumas. — Dar 0,004 mgr. aukso duoda ryškią reakciją, tik reikia imti maža benzidino ir vartoti praskiesti tirpalai, nes su benzidino didesniais kiekiais padaro mėlyną nudažymą ir geležis(III).

§ **233.** Reakcija su kalio jodidu šarmingame tarpe. — Suleidžiant aukso tirpalą, natrio hidroksidu pašarmintą, su kalio jodidu, atsiranda paprastoj temperatūroj iš lėto, o aukštoj — greitai metalinis auksas smulkių raudonų miltelių pavidalu.

Reakcijos jautrumas. — Dar 0,2 mgr aukso duodasi įmatomi; reikalinga tik, kad būtų paimta ne daugiau, kaip 0,5 cm³. 1-N kalio jodido tirpalo ir kad dirbamame mišiny būtų tam tikras perteklius natrio šarmų — 1 cm.³ 6-N NaOH. Platina ir gyvsidabris šiai reakcijai kliudo, nes nuo jų gali pasidaryti spalvotų nuosėdų.

*) Viso labo 3—4 sykius.

**) Nereikia tik labai smarkiai kaitinti indo su dirbamuoju mišiniu, kadangi auksas gali sudaryti veidrodį ant porcelenos paviršiaus ir tuomet jau nesiduoda tirpinamas aqua regia.

***) Reikalingas čia tirpalas galima pagaminti, suleidžiant 1 gr. benzidino, 10 cm.³ konc. acto rūgšties ir 50 cm.³ vandens.

§ **234. Kitų reduktorių veikimas.**—Įvairūs kiti reduktoriai: $FeSO_4$, $Na_2S_2O_4$ ir t. t taip pat redukuoja aukso junginius iki metalinio aukso.

§ **235.** Sausos reakcijos. — (i) Aukso junginiai, kaitinami ant anglies pučiamojo vamzdelio liepsnoj ar ant sodos-anglies šipulėlio, palieka mažas geltonas metalinio aukso ašarėles. Metalas lengvai duodasi kalamas, bet sunkiai lydomas.

Pastaba. — Atskyrus metalinio aukso ašarėles nuo anglies ir apipylus jas ant laikrodžio stiklo aqua regia (užtenka keleto lašų) leidžia pastovėti kurį laiką; metalui ištirpus, garina skystimą sausai, liekanas tirpina vandeny ir su keleta lašų tokio tirpalo atlieka Au identifikacijos reakciją pagal § 223 *).

(ii) Aukso junginiai, kaitinami borakso ar fosforo druskos stiklely, išskiria palaidą koloidalų auksą, kuris iš pradžių suteikia stikleliui raudoną spalvą. Ilgiau kaitinamas borakso stiklelis darosi mėlynas, žalsvai mėlynas ir pagaliau bespalvis: metalinis auksas palieka plevelės pavidalu.

Reakcijos jautrumas. — Dar esant 0,03 mgr. aukso, reakcija duoda ryškių nurodymų. Tačiau reakcijai kenkia šarmingųjų metalų didesnieji kiekiai, paskui geležis, palaida sieros rūgštis, palaidi halogenai, o ypač platina.

ANTROSIOS GRUPĖS ATSKYRIMAS.

§ **236.** Atpalaiduotas nuo pirmosios analitinės grupės metalų (žiūr. § 136) tiriamasis skystimas sukoncentruojamas iki mažo tūrio taip, kad jo liktų ne daugiau, kaip $^1/_2$—$^1/_3$ dalis mėgintuvėlio. Skystime turi būti druskos rūgšties - HCl ne silpnesnės, kaip 2-N koncentracijos. Jei kiltų abejonių, ar pakankamai yra druskos rūgšties **), prideda koncentruotos (10—11-N) druskos rūgšties 1 tūrio dalį prie skystimo kiekvienų 4 tūrio dalių.

*) Kad reakcijos produktų spalva išeitų aiškesnė, perkelia laikrodžio stiklą su visu mišiniu ant balto popierio.

**) Čia reikia priminti, kad, virinant ilgesnį laiką druskos rūgšties vandeninį tirpalą, galima pasiekti 20,24% (5,5-N) koncentracijos (žiūr. §75).

Tinkamai parūgštintas druskos rūgštimi šaltas tiriamasis tirpalas suleidžiamas su 3—5 cm.^{3} šalto H_2S - vandens *); mišinys stropiai plakamas (pirštu ar kamščiu užvožtam mėgintuvėly) ir šildomas iki 60°C. Kuriam laikui (1—2 min.) praslinkus, dirbamas mišinys aušinamas ir vėl suleidžiamas su H_2S-vandeniu, plakamas ir šildomas, o ataušintas, dar sykį suleidžiamas su H_2S - vandeniu. Operaciją šią kartoja tiek sykių **), kol naujai pridėtoji H_2S - vandens porcija jau nebepadaro daugiau drumzlių. Jei tirpale galėtų būti arseniko rūgšties - H_3AsO_4, reikia, prieš pradedant sulfidų nusodinimo operaciją, pridėti 1 - N amonio jodido $[NH_4]J$ tirpalo 5—10 lašų.

Kai visa operacija baigta, mėgintuvėlį (kartais prisirenka net 2 ar 3 mėgintuvėliai) su dirbamuoju mišiniu uždaro kamščiu ir laiko visa 30—40 minučių. Mišinį dabar filtruoja ***), pavartodami iš pradžių dekantavimą (žiūr. § 78); surinktas ant filtro nuosėdas perplauna šiltu 1% amonio nitrato - $[NH_4]NO_3$ tirpalu, atmesdami nuvarvėjusį perplaunamąjį skystimą.

Nuosėdos. — As_2S_3, Sb_2S_3, SnS, HgS, PbS, Bi_2S_3, CuS, CdS, Au_2S_2, Au (grupė II).

Filtratas. — Visi kiti tiriamos substancijos metalai (grupės III, IV, V).

ANTROSIOS GRUPĖS IŠTYRIMAS.

§ 237. Grupės II suskirstymas į grupes: II A ir II B. — Naujai pagamintas sulfidų nuosėdas (žiūr. § 236) tuojau perkelia į porcelieninę lėkštelę, apipila nedideliu kiekiu šilto amonio polisulfido - $[NH_4]_2S_x$ tirpalo, stropiai maišo stikline lazdele ir truputį šildo (iki 50°C). 5—10 minutėms praslinkus, skystimą nudekantuoja per filtrą, o liekanas vėl šildo su nauja amonio polisulfido tirpalo porcija ir pagaliau visa filtruoja; nuosėdas plauna karštu vandeniu ar karštu 5% amonio nitrato - $[NH_4]_2NO_3$ tirpalu (jei nuosėdos imtų eiti per filtrą).

*) Reagentas — H_2S-vanduo turi būti visai prisotintas hidrosulfido - H_2S dujų.

**) Reikia kiekvieną sykį stebėti pasidarančių nuosėdų spalva, kuri gali keistis operacijos metu.

***) Filtratą dar suleidžia su H_2S - vandeniu, purtina, šildo; nuosėdų čia neatsiradus, filtratas jau galima laikyti tinkamai paruoštas grupėms III, IV ir V tirti.

Nuosėdos. — G y v s i d a b r i s, š v i n a s, b i s m u t a s, v a r i s, k a d m i s (d a l i n a i a u k s a s) s u l f i d ų — HgS, PbS, Bi_2S_3, CuS, CdS (Au_2S_2) — p a v i d a l u (g r u p ė II B, a r b a v a r i o g r u p ė).

Filtratas. — A r s e n i k a s, s t i b i s, a l a v a s, a u k s a s t i o d r u s k i ų — $[NH_4]_3AsS_4$, $[NH_4]_3SbS_4$, $[NH_4]_2SnS_3$, $[NH_4]AuS_2$ — p a v i d a l u (g r u p ė II A, a r b a a l a v o g r u p ė).

Grupės II A (alavo grupės) ištyrimas, aukso nėsant.

§ **238.** Paruoštas, einant § 237 filtratas — arseniko, stibio, alavo tiodruskės — suleidžiamas su 1 - N druskos rūgštimi iki ryškiai rūgščios reakcijos (lakmus); pasidariusios n u o s ė d o s nufiltruojamos ir perplaunamos šiltu H_2S - vandeniu ir analizuojamos toliau pagal I. variantą ar pagal II. variantą.

§ **239.** I. v a r i a n t a s. — Arseniko, stibio, alavo sulfidų — As_2S_5, As_2S_3, Sb_2S_3, SnS_2 — ir palaidos sieros - S*) nuosėdas perkelia į mėgintuvėlį, apipila konc. druskos rūgštimi ir šildo keletą minučių**). Visą mišinį dabar filtruoja ir plauna 5—6 - N druskos rūgštimi.

F i l t r a t a s. — $SbCl_3$, $SnCl_4$.

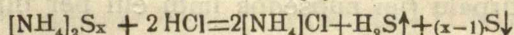
N u o s ė d o s. — As_2S_5, As_2As_3, S.

F i l t r a t a s ($SbCl_3$, $SnCl_4$) virinamas, hidrosulfidui - H_2S pašalinti ir padalinamas į dvi porcijas; vienoj porcijoj atliekama a) stibiui - Sb identifikuoti reakcija, o antroj — b) alavui - Sn identifikuoti reakcija.

a) S t i b i o i d e n t i f i k a v i m a s. — (i) Veikia metaliniu alavu (žiūr. § 169), a t p a l a i d u o d a m i j u o d ą m e t a l i n į s t i b į***). Metalinio stibio dėmė ar nuosėdos neturi pranykti, jei būtų paveiktos konc. druskos rūgštimi, (skirtumas tarp Sb ir Sn), arba jei būtų paveiktos nàtrio peroksido - Na_2O_2 ar natrio hipobromito - NaBrO tirpalu (skirtumas tarp Sb ir As).

---

*) Palaida siera atsirado reakcijoj:



$$[NH_4]_2S_x + 2\,HCl = 2[NH_4]Cl + H_2S\uparrow + (x-1)S\downarrow$$

**) Šiam reikalui patartina įdėti megintuvėlis į stiklinę su verdančiu vandeniu, virinti gi mišinys (tiesiog ant liepsnos) negalima.

***) Jei reakcija atliekama ant amalgamuoto vario paviršiaus, tai reikalingą tam reikalui amalgamą paruošia tokiu būdu: ant gerai išvalyto vario pinigo deda gyvsidabrio(I) nitrato lašą, paskui, 1 minutei praslinkus, trina gyvsidabrio dėmę filtruojamuoju popierėliu. Amalgama turi gerai blizgėti.

(ii) Veikia natrio tiosulfatu - $Na_2S_2O_3$ (žiūr. § 164), išskirdami raudonos spalvos stibio oksisulfido - $SbOS_2$ nuosėdas.

b) Alavo identifikavimas.—Deda į tiriamąjį tirpalą metalinio cinko ar magnio gabalėlį ir ilgai virina, pridėtam metalui (Zn, Mg) ir event. išsiskyrusiam metaliniam alavui ištirpinti *). (i) Skystimo lašą uždeda ant filtruojamojo popierėlio, amonio molibdeno rūgšties fosfatu impregnuoto; esant alavo, atsiranda ryški tamsiai mėlyna dėmė (žiūr. § 177). (ii) Visą likusį skystimą suleidžia su gyvsidabrio(II) chlorido tirpalu (žiūr. § 176). Baltos, paskui pilkos ir juodos nuosėdos rodys alavo - Sn esant.

Nuosėdos (As_2S_5, As_2S_3, S) perkeliamos į lėkštelę ir šildomos su koncentruota azoto rūgštimi, nuosėdoms visai ištirpinti; skystimas garinamas sausai ir liekanų viena dalis tirpinama konc. druskos rūgšty, o kita dalis — azoto rūgšty. Druskos rugšties tirpalą pavartoja Bettendorf'o reakcijai (žiūr. § 157), o azoto rūgšties tirpalą—reakcijai su amonio molibdatu (žiūr. § 155).

§ 240. II. variantas.— Arseniko, stibio ir alavo sulfidų nuosėdas veikia 5% natrio sulfido - Na_2S tirpalu; neištirpusias sieros drumzles nufiltruoja ir skaidrų filtratą suleidžia su 2-N natrio šarmų tirpalu ir paskui su hidroperoksidu - H_2O_2. 2—3 minutėms praslinkus, virina visą mišinį, iki oksigenas paliaus ėjęs. Esant stibio - Sb, atsiranda (iš lengvo) natrio stibiato - NaH_2SbO_4 kristalinių nuosėdų. Nuosėdoms visai išskirti, į dirbamąjį mišinį prideda alkoholio (1/4 dalį) ir, nuosėdoms nusistojus, filtruoja.

Nuosėdos: NaH_2SbO_4.

Filtratas: $Na_2[Sn(OH)_6]$, Na_2HAsO_4.

Nuosėdų (NaH_2SbO_4) ištyrimas. — Jau iš nuosėdų išorinės išvaizdos **) galima spręsti esant natrio stibiatą; tačiau galima čia dar atlikti ir kitos identifikacijos reakcijos; šiuo reikalu veikia pakartotinai konc. druskos rūgštimi gautas nuosėdas; ilgainiui pasiseka, kad ir ne labai lengvai, ištirpinti kal-

*) Esant drauge ir stibiui, juodos nuosėdos (metalinis stibis) lieka neištirpusios.

**) Ilgesniam laikui praslinkus, natrio stibiatas susitelkia į gana didelius kristalus, kurie gerai prilimpa prie stiklo.

bamas nuosėdas; tuomet su tirpalu tenka atlikti stibiui identifikuoti reakcijos pagal § 169.

Filtrato ($Na_2[Sn(OH)_6]$, Na_2HAsO_4) ištyrimas. — Nufiltravę natrio stibiato nuosėdas, šildo filtratą, alkoholiui išlakdinti. O į skystimą deda truputį kieto amonio nitrato - $[NH_4]NO_3$ ir virina, iki pašalina amoniaką. Esant alavo, išeina alavo rūgšties - $SnO_2.aq$ nuosėdos. Kalbamos nuosėdos nufiltruojamos ir veikiamos konc. druskos rūgštimi ir metaliniu cinku; tokiu būdu paruoštas skaidrus tirpalas tinka identifikacijos reakcijoms pagal § 176 atlikti.

Filtrate nuo alavo rūgšties gali likti tik arseniko; arsenikui - As aptikti, atlieka identifikacijos reakcijas pagal §§ 155—157.

Grupės II B (vario grupės) ištyrimas, aukso nėsant.

§ **241.** Naujai pagamintas, einant § 237 nurodymais, nuosėdas (HgS, PbS, CuS, Bi_2S_3, CdS) tuojau plauna karštu vandeniu 2 kartu. Perplautas nuosėdas perkelia į porceleninę lėkštelę, apipila 3 - N azoto rūgštimi ir virina kurį laiką, vis pridėdami po truputį vandens, kad azoto rūgšties koncentracija nekiltų. Dirbamąjį mišinį paskui filtruoja.

Filtratas. — $Cu(NO_3)_2$, $Bi(NO_3)_2$, $Cd(NO_3)_2$, $Pb(NO_3)_2$.
Nuosėdos. — HgS, S (event. $BaSO_4$, $SrSO_4$).

§ **242.** Pagamintą, einant § 241 nurodymais, filtratą ($Cu(NO_3)_2$, $Bi(NO_3)_2$, $Cd(NO_3)_2$, $Pb(NO_3)_2$) garina beveik sausai, paskui suleidžia su 0,5—1 cm^3. konc. sieros rūgšties ir šildo kiek stipriau, iki pasirodant sunkiems sieros rūgšties garams. Gerai ataušinę dirbamąjį mišinį, praskiedžia dabar šaltu vandeniu (3—5 $cm.^3$); baltos drumzlės rodys švino - Pb esant*). Kuriam laikui praslinkus, mišinį filtruoja.

Filtratas. — $CuSO_4$, $Bi_2(SO_4)_3$, $CdSO_4$.
Nuosėdos. — $PbSO_4$.

§ **243.** Švino identifikavimas.—§ 242 nuosėdas plauna 3 sykius 1 - N sieros rūgštimi ir leidžia plaunamajam skysti-

*) Jų negalima pastebėti, jei švino sulfato būtų labai maža.

mui visai nusivarvėti, paskui pakartotinai veikia sulaikytas ant filtro nuosėdas ($PbSO_4$) vienu ir tuo pačiu 3-N amonio acetato kiekiu. Surinktą ekstraktą parūgština keletu lašų konc. acto rūgšties ir suleidžia su 2—3 lašais kalio chromato - K_2CrO_4. Geltonos nuosėdos rodys esant švino-Pb.

Reikia pažymėti, kad, esant švino labai mažiems kiekiams, švino sulfato drumzlių galima ir nepastebėti; todel nors, vykdant § 242 operacijas, ir neatsirastų švino sulfato baltų drumzlių, vis delto dirbamasis mišinys (išgarintas su konc. sieros rūgštimi ir paskui atskiestas šaltu vandeniu) turi būti perfiltruotas, filtras perplautas 1-N sieros rūgšties mažu kiekiu ir paskui apipiltas amonio acetatu; nors ir minimalūs švino sulfato kiekiai, kurie anksčiau galėjo likti nepastebėti, ištirpę dabar amonio acetate, gali duoti su kalio chromatu geltonų drumzlių ($PbCrO_4$).

§ 244. **Bismuto, vario ir kadmio identifikavimas.** — § 242 filtratą ($CuSO_4$, $Bi_2(SO_4)_3$, $CdSO_4$) suleidžia su konc. amoniaku; esant bent kiek didesniems vario*) kiekiams, mišinys nusidažo mėlynai. Kalbamąjį mišinį filtruoja (nors ir nebūtų aiškių nuosėdų). Filtrą perplauna 1—2 sykiu karštu amonio chlorido tirpalu. Perplaunamajam skystimui visai nusivarvėjus, užpila ant filtro naujai pagaminto (žiūr. § 196) šalto natrio stanito - $NaHSnO_2$; esant bismuto, ant filtro atsiranda juodų dėmių.

Kadmiui identifikuoti ir vario buvimui patikrinti vartoja vieną žemiau nurodytų būdų.

(i) Amoniakalinį filtratą padalina į dvi porcijas. Vieną porciją garina beveik sausai, paskui parūgština acto rūgštimi ir suleidžia su 2—3 lašais kalio geležies(II) heksacianido - $K_4[Fe(CN)_6]$ tirpalo; esant vario-Cu, tuojau atsiranda raudonai rusvas nudažymas ar net drumzlės raudonai rusvos spalvos.

Antroji porcija suleidžiama su prisotintu amoniakaliniu amonio perchlorato tirpalu (žiūr. § 214); esant kadmio-Cd, atsiranda baltų nuosėdų.

---

*) Varis galima pažinti dar grupės II B analizio pradžioj, būtent, § 241 filtrate; tam reikalui galima atlikti reakcija su benzidinu ir kalio cianidu (žiūr. § 207); reakcijai galima vartoti tik neutralus tirpalas.

(ii) Amoniakalinį tirpalą truputį garina bent kiek amoniako pertekliui pašalinti; tačiau amoniako turi likti tiek, kad tirpalas būtų visai skaidrus; vadinasi, čia neturi pasirodyti jokių nuosėdų ar drumzlių *). Skaidraus skystimo viena dalis neutralizuojama sieros rūgštimi ir suleidžiama su brucino sulfatu, o paskui su kalio bromidu (žiūr. § 215). Baltos nuosėdos rodys kadmio - Cd esant. Kita skystimo dalis suleidžiama su benzoinoksimo alkoholiniu tirpalu. Žalios nuosėdos rodys vario - Cu esant.

Be to, kadmis - Cd gali būti identifikuotas dar ir tokiu būdu: amoniakalinį tirpalą neutralizuoja sieros rūgštimi ar druskos rūgštimi, imdami reagento kiek galima mažiau; taip paruoštą skystimą dabar suleidžia su šaltu, prisotintu natrio hidrokarbonato - $NaHCO_3$ tirpalu; baltos drumzlės rodys kadmio - Cd esant.

Pagaliau, jei amoniakaliniame tirpale nebūtų vario, tai kadmis pigu pažinti iš to, kad, pagarinus šį amoniakalinį tirpalą, parūgštinus jį 2 - N druskos rūgštimi ir suleidus su H_2S - vandeniu, atsiranda geltonų (CdS) nuosėdų.

§ 245. **Gyvsidabrio identifikavimas.** — Neištirpusiose praskiestoj azoto rugšty nuosėdose (žiūr. § 241) gali likti: gyvsidabrio sulfidas - HgS, maišytos gyvsidabrio druskos, sakysime $Hg_3S_2(NO_3)_2$, palaida siera ir dar event. kadmio sulfidas bei netirpūs sulfatai ($BaSO_4$, $SrSO_4$). Nuosėdas perkelia į lėkštelę, apipila 4-N druskos rūgštimi, šildo ir suleidžia su 6% hidroperoksidu - H_2O_2, pridėdami reagento lašais. Visą mišinį truputį virina ir pagaliau filtruoja **).

Filtratas.— $HgCl_2(CdCl_2)$.

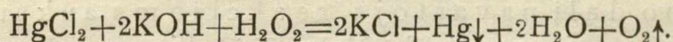
Neištirpusios liekanos.— Netirpūs sulfatai.

---

*) Garinant kadmio amoniakalinį tirpalą kiek ilgiau, gali išeiti nuosėdomis kadmis kadmio hidroksido - $Cd(OH)_2$ pavidalu.

**) § 241 nuosėdos galima tirpinti ir aqua regia. Šiuo būdu pagamintas tirpalas garinamas sausai, pridėjus truputį kalio ar natrio sulfato, o liekanos tirpinamos labai prask. druskos rūgšty.

Filtrato dalį suleidžia su kalio šarmais; esant gyvsidabrio, atsiranda geltonos nuosėdos(HgO), ar net juodos nuosėdos(Hg), jei tik liko hidroperoksido - H_2O_2:



$$HgCl_2+2KOH+H_2O_2=2KCl+Hg\downarrow+2H_2O+O_2\uparrow.$$

Kitą filtrato dalį pavartoja reakcijai su $SnCl_2$ (žiūr. § 117). Baltos, paskui pilkos nuosėdos rodys esant gyvsidabrio - Hg.

§ 246. Norėdami aptikti § 245 filtrate kadmį, operaciją veda tokiu būdu: visą filtratą ($HgCl_2$, $CdCl_2$) suleidžia su konc. amoniaku; pasidariusias nuosėdas nufiltruoja, o skaidrų skystimą suleidžia su amonio perchloratu (žiūr. 214), ar, neutralizavę druskos rūgštimi, suleidžia su H_2S - vandeniu geltonoms kadmio sulfido - CdS nuosėdoms gauti; pasidariusias amoniako poveikiu nuosėdas tirpina karštoj prask. druskos rūgšty ir su tirpalu atlieka gyvsidabrio identifikacijos reakcijas pagal §§ 117 ar 119.

§ 247. Neištirpusias druskos rūgšties ir hidroperoksido - H_2O_2 mišiny nuosėdas (žiūr. § 245) virina arba lydo su kalio ir natrio karbonatu, liekanas veikia vandeniu, filtruoja, plauna ant filtro vandeniu ir, ištirpinę acto rūgšty ir atskyrę šviną hidrosulfidu - H_2S, prijungia prie ketvirtosios analitinės grupės.

§ 248. Grupės II ištyrimas, aukso esant. — Kadangi ir palaidas auksas, ir aukso sulfidai tik pusėtinai tetirpsta amonio polisulfide - $[NH_4]_2S_x$, tai aukso tenka ieškoti ir § 239 nuosėdose (drauge su As_2S_5), ir § 241 nuosėdose (drauge su HgS). Vadinasi, aukso gali būti grupėj II A, kur jis kliudys tik arseniko identifikacijos reakcijai, ir grupėj II B, kur jis kliudys tik gyvsidabrio identifikacijos reakcijai. Šiaip analizio eiga lieka tokia pati, kaip ir anksčiau nurodyta.

§ 249. Auksui ir arsenikui aptikti grupėj II A, galima pavartoti toksai būdas.

Einant § 239 nurodymais pagamintas nuosėdas perkelia į lėkštelę, į kurią paskui pila konc. druskos rūgšties ir beria truputį (labai maža) kieto kalio chlorato - $KClO_3$; visą mišinį kurį laiką šildo, o paskui, praskiedę vandeniu, filtruoja, atsi-

palaidavusiai sierai pašalinti; filtratą koncentruoja iki pasirodys kalio chlorido - KCl kristalų, kuriuos atskiria, dar kartą filtruodami dirbamąjį mišinį. Taip paruošto skaidraus skystimo dalį pavartoja reakcijoms auksui identifikuoti pagal §§ 223 ir 224 *). Likusią kalbamojo skystimo dalį suleidžia su konc. amoniaku iki šarmingos reakcijos, event. nufiltruoja pasidariusias nuosėdas, filtratą suleidžia su keletu lašų amonio chlorido bei magnio chlorido mišinio ir trina lazdele mėgintuvėlio sieneles (žiūr. § 154). Baltos smulkiai kristalinės nuosėdos - $Mg[NH_4]AsO_4$ (patikrinti per mikroskopą!) rodys esant arseniko. Su nuosėdomis galima dar atlikti reakcija pagal §§ 157 ar 158.

§ 250. Auksui ir gyvsidabriui aptikti grupėj II B vartoja tokius, antai, būdus:

a) Einant § 241 nurodymais pagamintas nuosėdas tirpina druskos rūgšties ir azoto rūgšties mišiny, imdami truputį konc. druskos rūgšties ir didelį perteklių konc. azoto rūgšties, ir garina ant vandens pirties (žiūr. § 189 Fig. 10) beveik sausai. Liekanas tirpina vandeny ir, nufiltravę palaidos sieros nuosėdas, skystimą suleidžia su 3—4 $cm.^3$ prisotinto rūgštymų rūgšties tirpalo. Mišinį dabar garina iki mažo tūrio (beveik sausai), paskui prie likusios substancijos prideda vandens (5—10 $cm.^3$) ir visa dar šildo ant vandens pirties 15—30 min. Aukso esant, atsiranda raudonų nuosėdų. Šias nuosėdas nufiltravę, su filtratu atlieka gyvsidabriui identifikuoti reakciją pagal § 117.

b) Einant § 241 nurodymais pagamintas nuosėdas sausina, perkelia į kaitinamąjį vamzdelį ir smarkiai kaitina. Gyvsidabrio sulfidas ir siera sublimuojasi, o auksas lieka dugne. Kaitinamąjį vamzdelį perpiauna pusiau. Sublimatą tirpina mažiausiame aqua regia kieky, truputį garina (padėję ant laikrodžio stiklo) ir paskui atlieka gyvsidabriui identifikuoti reakciją pagal § 117. Likusią vamzdelio dugne substanciją taip pat tirpina aqua regia, skystimą garina sausai, tirpina prask. druskos rūgšty; su taip paruoštuoju tirpalu atlieka auksui identifikuoti reakcijas pagal §§ 224 ir 223.

---

*) Reakcijai su H_2O_2 reikia turėti labai silpnai šarmingas, beveik neutralus tirpalas.

§ 251. ANTROSIOS GRUPĖS METALŲ ATSKYRIMAS IR IDENTIFIKAVIMAS.

Atskyrę grupės I metalus chloridų pavidalu, likusį tirpalą (filtratą) koncentruoja iki $^1/_2$—$^1/_3$ mėgintuvėlio, event. dar prideda konc. druskos rūgšties ($^1/_4$ dalį esamojo tirpalo). Šaltą tirpalą suleidžia su 3—5 cm.³ H_2S - vandens, suplaka ir paskui šildo iki 60°C. 1—2 min. praslinkus, mišinį aušina ir vėl veikia H_2S - vandeniu; šią operaciją kartoja tiek sykių, kol naujai pridėtoji H_2S - vandens porcija jau nebepadaro daugiau drumzlių. Pagaliau, 30—40 min. praslinkus, visą mišinį filtruoja.

Nuosėdos. — Grupė II: As_2S_3, Sb_2S_3, SnS, HgS, PbS, Bi_2S_3, CuS, CdS. Plauna šiltu vandeniu ar 1%	**Filtratas.** — Grupės III, IV, V. Rezervuoja tolesniam analiziui.

$[NH_4]NO_3$ tirpalu, perkelia į porceleninę lėkštelę, apipila amonio polisulfido tirpalu, maišo, šildo (iki 50°C) ir, 5—10 min. praslinkus, dekantuoja; likusias nuosėdas dar veikia amonio polisulfidu. Pagaliau visa filtruoja.

Nuosėdos. — Grupė II B: HgS, PbS, Bi_2S_3 CuS, CdS. Plauna karštu vandeniu (event. $[NH_4]NO_3$ tirpalu), perkelia į porceleninę lėkš-	**Filtratas.** — Grupė II A: $[NH_4]_3AsS_4$, $[NH_4]_3SbS_4$, $[NH_4]_2SnS_3$, $[NH_4]AuS_2$. Analizuoja toliau dedamos lentelės (žiūr. pusl. 182) nurodymais.

telę ir veikia 3 - N azoto rugštimi, virindami visą mišinį; paskui filtruoja.

Neištirpusios liekanos.— HgS, S, ($BaSO_4$, SrS_4O, CdS). Suleidžia su 4-N druskos rūgštimi ir 6% H_2O_2 (lašais), virina ir filtruoja.	**Filtratas.** — $Cu(NO_3)_2$, $Pb(NO_3)_2$, $Bi(NO_3)_3$, $Cd(NO_3)_2$. Garina beveik sausai, suleidžia su 0,5 cm.³ konc. sieros rūgšties ir garina iki H_2SO_4 garų. Likusią substanciją praskiedžia vandeniu. **Baltos nuosėdos**=$PbSO_4$. Filtruoja.

Ant filtro lieka: S, $BaSO_4$, $SrSO_4$ Virina ar lydo su kalio ir natrio karbonatu, liekanas veikia vandeniu, filtruoja, perplauna ir tirpina ant filtro acto rūgšty. Skystimą veikia H_2S-vandeniu, event. esančiam Pb atskirti, ir paskui prijungia prie grupės IV.	**Filtratas.**— $HgCl_2(CdCl_2)$. Suleidžia su alavo(II)chloridu - $SnCl_2$. **Baltos, paskui pilkos ir juodos nuosėdos** = Hg, Hg_2Cl_2 Norėdami aptikti ir Cd, filtrato dalį ($HgCl_2$, $CdCl_2$) suleidžia su konc. amoniaku, filtruoja ir skystimą suleidžia su konc. amonio perchloratu. **Baltos nuosėdos** = **kadmio tetramino perchloratas.**	**Nuosėdos.** — $PbSO_4$. Ekstraguoja ant filtro 3 N amonio acetatu. Ekstraktą parūgština keletu lašų konc. acto rūgšties ir suleidžia su 2-3 lašais kalio chromato - K_2CrO_4. **Geltonos nuosėdos** =$PbCrO_4$.	**Filtratas.** — $CuSO_4$, $Bi_2(SO_4)_3$, $CdSO_4$. Suleidžia su konc. amoniaku. **Mėlynos spalvos tirpalas** = $[Cu(NH_3)_4]SO_4$. Filtruoja.	
			Nuosėdos. — $Bi(OH)_3$. Perplauna karštu $[NH_4]Cl$. Apipila ant filtro šaltu stanito - $NaHSnO_2$ tirpalu. **Juodos nuosėdos** = **Bi.**	**Filtratas.**- $[Cu(NH_3)_4]SO_4$, $[Cd(NH_3)_4]SO_4$. Filtrato dalį suleidžia su konc. amonio perchloratu - $[NH_4]ClO_4$. **Baltos nuosėdos** = $[Cd(NH_3)_4](ClO_4)_2$. Mažiems Cu ir Cd kiekiams aptikti, atlieka dar tokias operacijas. Filtrato ($[Cu(NH_3)_4]SO_4$, $[Cd(NH_3)_4]SO_4$ dalį garina beveik sausai, liekanas tirpina labai prask. acto rūgšty. (i) Kaibamojo tirpalo keletą lašų suleidžia su 1 cm ³. 1% brucino sulfato ir su 5 lašais prisotinto KBr; **baltos nuosėdos** = **kadmio brucino kompleksinis bromidas.** (ii) Visą likusį tirpalą suleidžia su keletu $K_4[Fe(CN)_6]$ lašų. **Raudonai rusvos nuosėdos, event. tik nudažymas** = $Cu_2[Fe(CN)_6]$.

Grupė IIA.

(Tęsinys iš 181 puslapio).

Suleidžia $[NH_4]_3AsS_4$, $[NH_4]_3SbS_4$, $[NH_4]_2SnS_3$ tirpalą (filtratą) su 1-N HCl iki ryškiai rūgščios reakcijos, pasidariusias nuosėdas nufiltruoja, perkelia į megintuvėlį, apipila konc. HCl ir šildo keletą minučių. Visą mišinį paskui filtruoja.

Neištirpusios liekanos. — As_2S_5, As_2S_3, S. Šildo su konc. HNO_3, pagaliau garina beveik sausai.

(i) Likusios substancijos dalį tirpina konc. HCl. Taip paruoštąjį tirpalą pavartoja Bettendorf'o reakcijai, suleisdami tirpalą su reagento (žiūr. § 157) pertekliumi. **Rusvos drumzlės=As.**

(ii) Antrą likusios substancijos dalį tirpina azoto rūgšty ir taip paruoštąjį tirpalą pavartoja reakcijai su amonio molibdatu (žiūr. § 155). **Geltonos nuosėdos=$[NH_4]_3[(MoO_3)_{12}AsO_4]$.**

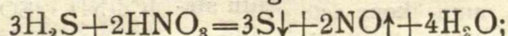
Filtratas. — $SnCl_4$, $SbCl_3$. (i) Filtrato lašą uždeda ant platininės plokštelės ar ant amalgamuoto varinio pinigo ir į skystimą įkiša metalinio alavo smailų gabalėlį, taip, kad paliestų metalinės plokštelės paviršių. **Juoda dėmė** (nepranykstanti nuo konc. HCl, nuo Na_2O_2 tirpalo) = **Sb.** Be to, galima dar atlikti reakcijos su $Na_2S_2O_3$ (žiūr. § 164). **Oranžinės nuosėdos=Sb_2S_2O.**

(ii) Į likusią filtrato dalį deda metalinio cinko gabalėlį, virina visam metalui ištirpinti, o tirpalą suleidžia su mažu $HgCl_2$ kiekiu ir šildo. **Baltos, paskui pilkos ir juodos nuosėdos (Hg_2Cl_2, Hg) rodys Sn esant.** Be to, su metalinio cinko paveiktu tirpalu galima dar atlikti reakcija pagal § 177. **Mėlyna dėmė rodys Sn esant.**

Pastabos prie antrosios grupės analizio eigos.

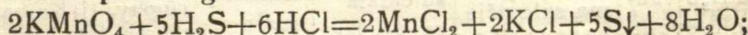
***§ 252.** Prie § 236.— (i) Jei tiriamame tirpale būtų oksidatorių — konc. HNO_3, $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, $FeCl_3$, $KClO_3$ ir t. t. — tai veikiant hidrosulfidu - H_2S, atsiranda daug palaidos sieros - S iš tokių, antai, reakcijų:

a) esant konc. azoto rūgšties:



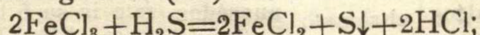
$$3H_2S+2HNO_3=3S\downarrow+2NO\uparrow+4H_2O;$$

b) esant permanganato:



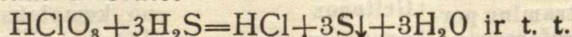
$$2KMnO_4+5H_2S+6HCl=2MnCl_2+2KCl+5S\downarrow+8H_2O;$$

c) esant geležies(III) chlorido:



$$2FeCl_3+H_2S=2FeCl_2+S\downarrow+2HCl;$$

d) esant chlorato:



$$HClO_3+3H_2S=HCl+3S\downarrow+3H_2O \text{ ir t. t.}$$

Atsipalaiduojanti siera labai užteršia metalų sulfidų nuosėdas; be to, sieros dalis duodasi oksiduojama iki sieros rūgšties, kuri su bariu ir stronciu sudaro netirpias bario sulfa-

to - $BaSO_4$, stroncio sulfato - $SrSO_4$ nuosėdas; tokiu būdu, pigiai gali atsitikti, kad kalbamieji elementai (Ba, Sr) bus prarasti. Taigi, labai būtų pageidaujama, prieš pradedant grupių II, III, IV, V analizį, suardyti esamieji tirpale oksidatoriai. Dalinai tai pavyksta padaryti, garinant tiriamąjį tirpalą su druskos rūgštimi, ar su druskos rūgštimi ir alkoholiu; o norint redukuoti geležį(III), reikia dar veikti hidroksilaminu - NH_2OH. Tačiau reikia turėti galvoj, kad, garinant koncentruotus druskos rūgšties tirpalus, lengvai eina garais arseniko chloridas - $AsCl_3$ ir alavo(IV) chloridas - $SnCl_4$. Tiesa, arsenikas lengvai galima pažinti jau originalioj substancijoj (pavartojus § 158 reakciją), bet su alavo(IV) chloridu sunkiau yra tai atlikti. Del nurodytų priežaščių kartais t e n k a p a l i k t i d a l i s o k s i d a t o r i ų tiriamame tirpale.

(ii) Nusodinant metalų sulfidus (H_2S - vandeniu veikiant) labai svarbu turėti iš pradžių gana didelė rūgšties koncentracija, nes menkai teparūgštintame tirpale nepasidaro arseniko sulfido - As_2S_3 nuosėdų. Antra vertus, praskiedžiant dirbamąjį tirpalą H_2S - vandeniu tik po truputį, galima bus pastebėti atskirų metalų sulfidų charakteringos spalvos; ypač tai liečia geltonos spalvos arseniko sulfidą, kai jis išeina nuosėdomis pačioj pradžioj, t. y. stipriai parūgštintame tirpale, ir geltonos spalvos kadmio sulfidą, kai jis išeina nuosėdomis pagaliau, tirpalui jau esant gerokai praskiestam. Pagaliau, jei tiriamame tirpale yra mažai rūgšties, tai kartu su grupės II kai kurių metalų sulfidais eina nuosėdomis ir grupės III metalų sulfidai, ypač ZnS, FeS, NiS, CoS.

(iii) Kiek iš viso reikia pavartoti H_2S - vandens, galima matyti iš to, jog prisotinto H_2S - vandens 10 $cm.^3$ turi paprastoj temperatūroj maždaug 0,001 grammolekulos hidrosulfido - H_2S ir tokiu būdu gali, bendrai imant, išskirti 0,05 gr. arseniko(III), 0,008 gr. stibio(III) 0,12 gr. alavo(II), 0,21 gr. švino, 0,2 gr. gyvsidabrio, 0,14 gr. bismuto, 0,11 gr. kadmio, 0,06 gr. vario sulfidų pavidalu. Praktikoj H_2S - vandens reikia kiek daugiau, ypač jei dirbamame tirpale būtų oksidatorių, ar jei dirbamasis tirpalas jau pačioj pradžioj, t. y. prieš paveikus H_2S - vandeniu, būtų nekoncentruotas. Svarbu tat pažymėti, kad reikalingas čia H_2S - vandens kiekis pareina dar nuo pirminio tirpalo tūrio, nuo druskos rūgšties koncentracijos. Vadinasi, ir šiuo atžvilgiu būtų l a b a i n a u d i n g a t u r ė t i

pirminiame tirpale kiek galima didesnė druskos rūgšties koncentracija ir, bendrai, mažesnis skystimo tūris.

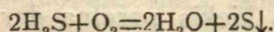
(iv) Pridedant vis naujas ir naujas H_2S - vandens porcijas, reikia vis delto turėti galvoj, kad perdidelis druskos rūgšties praskiedimas, nors ir nuosaikiai vedamas, gali pakenkti II grupės metalų atskyrimo reikalui: mažesnėms, kaip 0,15-N HCl koncentracijoms esant, nuo H_2S - vandens ima eiti nuosėdomis ir cinko sulfidas - ZnS. Rūgšties koncentracijos pakeitimams sekti, patogu pasinaudoti indikatorium metilvioletu: 0,1-N ir mažesnės koncentracijos HCl tirpale metilvioletas yra mėlynos spalvos, 0,2—0,25-N HCl metilvioletas yra žaliai mėlynos spalvos, o 0,3-N ir didesnės koncentracijos HCl tirpale metilvioletas yra geltonos spalvos. Taigi, jei praskiedžiant dirbamąjį tirpalą H_2S - vandeniu, metilvioletas (ištirpęs dirbamame tirpale) netektų geltonos spalvos, nusidažydamas žaliaimėlynai ar mėlynai, reikia pridėti truputis konc. druskos rūgšties, geltonai spalvai atstatyti.

(v) Reikia pažymėti, kad, esant arseniko rūgšties, sulfidų nusodinimo operacija labai užtrunka; amonio jodidas - $[NH_4]J$ tokiais atvejais žymiai pagreitintų procesą (žiūr. § 154). Maži alavo kiekiai taip pat sunkiai tesiduoda nusodinami, tam reikalinga gana ilgo laiko. Todel ir patartina palaikyti visas gautasis mišinys užkimštam inde*) (mėgintuvėly, kolbutėj) kiek ilgiau — iki 40 minučių. Nufiltravus pasidariusias sulfidų nuosėdas, reikalinga filtratas išgarinti vėl iki mažo tūrio — iki $^1/_2$—$^1/_3$ mėgintuvėlio ir vėl pakartoti nusodinimo operacija.

(vi) Sulfidų nusodinimo operacija yra lengviau atlikti, pavartojus H_2S - dujas; bet toksai veikimo būdas leistinas tik tokiose laboratorijose, kur ventiliacija tikrai yra labai gera. O šiaip, paprastomis ventiliacijos sąlygomis, dargi neturint specialiai įtaisytos ir atskiros patalpos operacijoms su H_2S - dujomis, kokybiniame analizy visai neleistina vartoti H_2S - dujų**).

(vii) Pasidariusios grupės II metalų sulfidų nuosėdos yra blogos filtruoti, todel patartina pavartoti siurbamoji stiklinė ir,

*) Atviram ore stovėdamas H_2S - vanduo išskiria palaidos sieros nuosėdas:



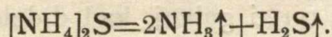
$$2H_2S + O_2 = 2H_2O + 2S\downarrow.$$

**) H_2S yra nuodai; didesnės koncentracijos H_2S - dujos veikia ūmai, kaip ir HCN!!!

jei tik galima, filtruojamieji tigliai (žiūr. §§ 80, 81). Nufiltruotos nuosėdos reikia perplauti šiltu 1% amonio nitrato - $[NH_4]NO_3$ tirpalu; galima pasinaudoti ir šiltu grynu vandeniu, bet tuomet yra daugiau pavojaus sulfidų nuosėdoms virsti geliu, kitaip sakant, susidaryti koloidaliam tirpalui (žiūr. § 82); jei tiriamojoj substancijoj visai nebūtų geležies ir nikelio, kurie gali apsunkinti grupės II ištyrimą, užtenka, paprastai, perplauti tik vieną kartą, o galima net visai neplauti nuosėdų.

***§ 253.** Prie § 237. — (i) As_2S_3, SnS, Sb_2S_3 (Au, Au_2S_2) nuosėdoms ištirpinti reikia vartoti „geltonas amonio sulfidas“ t. y. amonio polisulfidas - $[NH_4]S_x$; „bespalvis amonio sulfidas“ t. y. amonio sulfidas - $[NH_4]_2S$ daug menkiau teveikia SnS(Au, Au_2S_2).

(ii) Negalima virinti grupės II metalų sulfidų ir amonio polisulfido mišinio, kadangi amonio sulfidas (lygiai taip pat ir amonio polisulfidas), virinamas, po truputį skaidosi:



$$[NH_4]_2S = 2NH_3\uparrow + H_2S\uparrow.$$

(iii) Suskirstymas į grupes: II A ir II B, nėra čia tobulas:

a) esant dideliems grupės II A sulfidų kiekiams, kartu su jais šiek tiek tirpsta ir CuS bei HgS, būtent: vario sulfido - CuS ištirpsta iki 5—10 mgr., o gyvsidabrio sulfido - HgS ištirpsta iki 0,5—1 mgr.;

b) esant dideliems grupės II B sulfidų kiekiams (100—200 mgr.), maži alavo sulfido - SnS kiekiai (1—3 mgr.) lieka, neištirpę amonio polisulfide.

***§ 254.** Prie § 238.— Grupės II A tiodruskėms suardyti reikia pavartoti gana praskiesta druskos rūgštis (I-N), nes, daugiau druskos rūgšties esant, gali ištirpti alavo(IV) sulfidas - SnS_2; aukšta temperatūra taip pat būtų čia kenksminga.

***§ 255.** Prie § 239. — (i) As_2S_5, As_2S_3, Sb_2S_3, SnS_2 mišinys virinti drauge su konc. druskos rūgštimi pavojinga, nes tokiu būdu galima ištirpinti ir išlakdinti visas arsenikas — arseniko(III) chlorido - $AsCl_3$ pavidalu (žiūr. § 153).

(ii) As_2S_3, As_2S_5 nuosėdoms perplauti, reikalinga pavartoti 5—6-N druskos rūgšties, bet ne vandens; tai daroma naujoms Sb_2S_3, SnS_2 nuosėdoms išvengti.

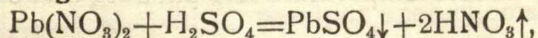
(iii) Pažymėtina, kad alavo(IV) sulfidas, ištirpęs konc. druskos rūgšty, sudaro gana lakų alavo(IV) chloridą - $SnCl_4$, kuris, virinamas ilgesnį laiką, gali išeiti garais. Pasidaręs alavo(IV) chloridas - $SnCl_4$ neredukuoja gyvsidabrio(II) chlorido - $HgCl_2$, ir nerodo redukcijos reakcijos amonio molibdato bei molibdeno rūgšties fosfato atžvilgiu. Todel alavo identifikacijos reakcijoms atlikti, tenka pirmiau jis redukuoti iki alavo(II); tai galima atlikti, veikiant metaliniu cinku ar magniu*); bet redukcijos reakcija galima čia atlikti, ir metaliniu stibiu veikiant: metalinis stibis redukuoja alavo(IV) chloridą - $SnCl_4$ tik iki alavo(II) chlorido - $SnCl_2$ ir, tokiu būdu, net didesnieji metalinio stibio kiekiai nesudarys jokių komplikacijų (o tokių komplikacijų lengvai atsiranda, paėmus kiek daugiau metalinio cinko ar magnio). Stibis nekliudys reakcijai su $HgCl_2$ (žiūr. § 176) ir mažai tekliudys reakcijai su amoniu molibdeno rūgšties fosfatu (žiūr. § 177). Atliekant alavo identifikacijos reakcija pagal § 176, reikia dar turėti galvoj, kad didelė druskos rūgšties koncentracija mažina šios reakcijos jautrumą.

(iv) Arseniko sulfidų oksidacijos reakcija reikia vesti labai stropiai, pakartotinai garinant nuosėdas su konc. azoto rūgštimi ir pridedant keletą sykių naujas reagento (konc. azoto rūgšties) porcijas (po 2—3 cm.[3]).

***§ 256.** Prie § 241.— (i) Labai ilgai virinti grupės II B nuosėdos ir veikti jos karšta konc. azoto rūgštimi nepatartina, nes tuomet gali ištirpti kiek gyvsidabrio sulfido - HgS, ir tos priežasties dėliai reakcija bismutui identifikuoti galės duoti klaidinančių išdavų.

(ii) Suleidus dirbamąjį mišinį su konc. sieros rūgštimi ir visa pagarinus iki pasirodys sieros rūgšties garai, bus pašalinta azoto rūgštis:

$$Pb(NO_3)_2 + H_2SO_4 = PbSO_4\downarrow + 2HNO_3\uparrow,$$

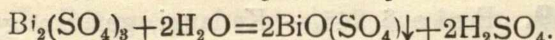


kuri galėtų ištirpinti švino sulfato nuosėdas.

***§ 257.** Prie § 243. — Jei nuosėdos ($PbSO_4$) būtų plaunamos grynu vandeniu, gana didelė švino dalis galėtų iš-

*) Metalinio cinko ar magnio reikia imti maža, idant lengviau būtų ištirpdinti paimtasis metalas; o paėmus kalbamųjų metalų daugiau ir neištirpdinus jų, liks nuosėdose ir metalinis alavas. Antra vertus, jau minimalių metalinių cinko ar magnio kiekių užtenka reikalingam identifikacijos reakcijai alavo kiekiui redukuoti.

tirpti; antra vertus, vandeniui paveikus ne visai nuvarvėjusį nuo filtro filtratą ($CuSO_4$, $Bi_2(SO_4)_3$, $CdSO_4$), ant filtro galėtų likti bismuto oksidruskių nuosėdų:



$$Bi_2(SO_4)_3+2H_2O=2BiO(SO_4)\downarrow+2H_2SO_4.$$

*§ **258.** Prie § 244.— (i) Bismuto oksidruskių nuosėdos reikia perplauti amonio chlorido tirpalu; tai pašalins gyvsidabrio ($HgNH_2Cl$) pėdsakus, kurios pakliuvo čia iš bendrų grupės II B nuosėdų, kai jos buvo veikiamos (nors ir praskiesta) azoto rūgštimi. Gyvsidabrio buvimas kalbamose nuosėdose gali labai pakenkti bismuto identifikacijos reakcijai: ir nėsant bismuto, nuo natrio stanito atsiranda tokiomis sąlygomis juoda dėmė (Hg). Be to, patartina atlikti su nuosėdomis, kurių pasidarė nuo amoniako, bismutui identifikuoti reakcija pagal § 197.

(ii) Drauge su bismuto oksidruskėmis į nuosėdas gali patekti ir geležies (III) hidroksido - $Fe(OH)_3$. Tai pareina nuo to, kad parūgštintame tirpale hidrosulfidas - H_2S išskiria drauge su dideliais vario sulfido - CuS kiekiais dar truputį geležies sulfido - FeS (žiūr. § 146); tačiau to geležies hidroksido bus sulyginant nedaug, ir reakcija bismutui identifikuoti (su stanitu) nebus čia sutrukdyta.

(iii) Vario reakcija su amoniaku nėra labai jautri, antra vertus, mėlyna spalva čia gali atsirasti ir nuo nikelio; todel yra reikalo dar kuriuo nors kitu būdu patikrinti vario buvimas; tam dalykui gerai tinka čia reakcija su kalio geležies(II) heksacianidu - $K_4[Fe(CN)_6]$ (žiūr. § 205). Nikelis ir kadmis *) kalbamajai reakcijai nekliudys. Be to, variui identifikuoti gerai tinka čia ir reakcijos su benzoinoksimu (žiūr. § 206), su benzidinu ir kalio jodidu (žiūr. § 207).

(iii) Jei grupėj II B būtų labai daug gyvsidabrio (sakysime 100 kartų daugiau, kaip kadmio), kadmis toli gražu ne visas duodasi karštos prask. azoto rūgšties ekstraguojamas, ir jo didesnė dalis lieka nuosėdose drauge su gyvsidabriu; tačiau ištirpusių karštoj prask. azoto rūgšty kadmio kiekių visai pakanka

*) Nikelis sudaro su $K_4[Fe(CN)_6]$ žalias nuosėdas; tačiau, kadangi nikelio čia (II B grupėj) gali būti, sulyginant su variu, tik nedaug, vario reakcija su kalbamuoju reagentu liks visai charakteringa. Kadmis taip pat negali pakenkti vario reakcijai su $K_4[Fe(CN)_6]$, nes kadmio sudaromos čia nuosėdos yra baltos spalvos.

kadmio identifikacijos reakcijai tinkamu būdu atlikti (ypač jei pasinaudotum reakcija su brucinu ir kalio bromidu pagal § 215).

*§ **259.** Prie § 245.— Kadangi, garinant gyvsidabrio sulfidą drauge su konc. druskos rūgšties ir konc. azoto rūgšties mišiniu, galima visai išlakdinti gyvsidabris ir, tokiu būdu, netekti jo, tai patartina prie dirbamos subsancijos pridėti šarmingųjų metalų sulfatų; tuomet susidaro kompleksinės gyvsidabrio druskos, kurių lakumas yra jau daug mažesnis (žiūr. § 120).

*§ **260.** Prie § 246 — Norėdami aptikti kadmį toje II B grupės daly, kuri liko neištirpusi karštoj prask. azoto rūgšty(HgS), visą operaciją atlieka kartais dar ir šitokiu būdu. Iš pradžių tirpina likusias nuosėdas aqua regia, skystimą truputį garina ir jo dalį suvartoja reakcijai su $SnCl_2$, gyvsidabriui identifikuoti; o kitą skystimo dalį (didesnę) garina, pakartotinai pridėdami konc. druskos rūgšties; paskui visa lengvai kaitina; gyvsidabris beveik visas išeina garais. Liekanas dabar tirpina vandeny, pridėję keletą lašų druskcs rūgšties, filtruoja ir veikia konc. amoniako nedideliu kiekiu; pasidariusias nuosėdas nufiltruoja, filtratą neutralizuoja druskos rūgštimi ir paskui suleidžia su lygiu tūriu natrio hidrokarbonato - $NaHCO_3$. Baltos nuosėdos ($CdCO_3$) rodys kadmį esant.

*§ **261.** Prie § 247.—Jeigu tiriamame tirpale (grupės II, III, IV ir V) buvo kiek oksidatorių, tai hidrosulfidas - H_2S galėjo būti dalinai oksiduotas ne tik iki palaidos sieros, bet ir iki sieros rūgšties, taigi, kartu su grupės II sulfidais, į nuosėdas gali patekti ir netirpūs sulfatai — $BaSO_4$, $SrSO_4$, $PbSO_4$. Tiesą pasakius, švino sulfato - $PbSO_4$ maža tebepaliks nuosėdose, kadangi jo žymi dalis ištirps azoto rūgšty nurodytų § 241 operacijų metu; bet vis delto jo gali šiek tiek likti, ir todel patartina paskui atskirti švinas hidrosulfidu - H_2S.

*§ **262.** Prie § 248. — Jei tiriamame tirpale (grupės II, III, IV ir V) galėtų būti aukso, tai patartina pašalinti jis, dar prieš paveikus visą tirpalą hidrosulfidu - H_2S. Šiam reikalui, atskyrę grupės I chloridus ($AgCl$, Hg_2Cl_2, $PbCl_2$), į šiltą

tiriamąjį tirpalą leidžia sieros 2 - oksido-SO_2 srovę. Auksas tuomet patenka į nuosėdas (metalinio aukso pavidalu); drauge su auksu eina į nuosėdas ir dalis gyvsidabrio (gyvsidabrio(I) chlorido - Hg_2Cl_2 pavidalu); tačiau, jei tirpale būtų daug šarmingųjų metalų chloridų, gyvsidabrio nuosėdų gali visai nepasidaryti. Pažymėtina, kad sieros 2 - oksido vartojimas turės čia ir kitų, gana svarbių padarinių: a) *arsenikas(V) bus redukuotas iki arseniko(III)*, b) *galės susidaryti netirpių sulfatų* ($BaSO_4$, $SrSO_4$, $PbSO_4$), jeigu tik tiriamoj substancijoj buvo bario, stroncio, švino; vadinasi, į nuosėdas drauge su auksu pateks ir baris, stroncis, švinas.

Sieros 2 - oksido vietoj galima pavartoti ir hidroksilaminas - NH_2OH: karštame (80°C), druskos rūgšties parūgštintame tarpe jis, nors ir iš lėto, išskiria metalinį auksą, o gyvsidabris lieka visas tirpale; netirpių sulfatų nuosėdų čia nepasidaro.

TREČIOJI GRUPĖ — CINKAS - Zn, NIKELIS - Ni, KOBALTAS - Co, MANGANAS - Mn, ALIUMINIS - Al, CHROMAS - Cr, GELEŽIS - Fe.

§ 263. *Trečios analitinės grupės metalų* jonai — Zn^{++}, Ni^{++}, Co^{++}, Mn^{++}, Al^{+++}, Cr^{+++}, Fe^{++}, Fe^{+++} — pasižymi tuo, kad jų sudarytieji sulfidai labiau, bendrai imant, tirpsta praskiestose rūgštyse, kaip pirmosios bei antrosios analitinių grupių metalai, ir negali pasidaryti, hidrosulfidui - H_2S veikiant rūgščiame tarpe (skirtumas tarp trečiosios iš vieno šono ir pirmosios bei antrosios grupių iš kito šono). Antra vertus, amonio sulfidas - $[NH_4]_2S$ padaro čia nuosėdų (skirtumas tarp trečiosios iš vieno šono ir ketvirtosios bei penktosios grupių iš kito šono).

Taigi hidrosulfidas - $[NH_4]_2S$ yra čia grupės reagentas; ir iš tikrųjų, visų kitų analitinių grupių kationai, atskyrus pirmosios ir antrosios grupių kationus, nepadaro netirpių nuosėdų, amonio sulfido - $[NH_4]_2S$ veikiami.

§ 264. Trečiosios analitinės grupės suskirstymas į dalis.— Kartais *trečiosios analitinės grupės me-*

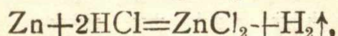
talai *suskirstomi į dvi dali*: *viena dalis* — „*grupė* III A" apima *metalus* Zn, Ni, Co, Mn, kurių junginių tirpaluose amoniakas - NH_3 nepadaro nuosėdų; *antroji dalis* — „*grupė* III B" apima *metalus* Al, Cr, Fe*), kurių junginių tirpaluose amoniakas - NH_3 išskiria nuosėdų.

§ 265. Organinių junginių veikimas.— Del grupės III svarbu pažymėti, kad čia nusodinimo reakcijoms, kurios turėtų vykti šarmų, amoniako, natrio acetato ir t. t. poveikiu, dažnai kliudo organiniai junginiai: nelakios rūgštys, cukrus, dekstrinas, alkoholiai **) ir kiti.

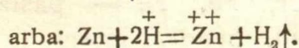
Esant kalbamųjų organinių junginių, šarmai ir amoniakas tik dalinai teišskiria hidroksidų nuosėdas, arba visai jų neišskiria ***), kadangi čia pasidaro kompleksinių tirpių jonų; taip, antai, aliuminis su vynuogių rūgštimi sudaro gana pastovų joną $[Al(OH)C_4H_3O_6]^-$, o su manitu — $[Al(OH)_3M(OH)_2]^{--}$ ir $[Al(OH)_3M(OH)]^-$, kur M reiškia manitą - $C_6H_8(OH)_6$.

CINKAS - Zn.

§ 266. *Metalinis cinkas* sklandžiai ištirpsta jau *praskiestose rūgštyse*****):

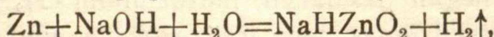


$$Zn+2HCl=ZnCl_2+H_2\uparrow,$$

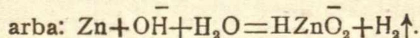


arba: $Zn+2\overset{+}{H}=\overset{++}{Zn}+H_2\uparrow.$

Šarmai taip pat sklandžiai tirpina *metalinį cinką*:



$$Zn+NaOH+H_2O=NaHZnO_2+H_2\uparrow,$$



arba: $Zn+\overset{-}{OH}+H_2O=H\overset{-}{ZnO_2}+H_2\uparrow.$

---

*) Fe(II) menkai tesiduoda nusodinama amoniako; todel, prieš suskirstant grupę III į dalis: grupę III A ir grupę III B, tenka Fe(II) oksiduoti iki Fe(III).

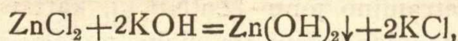
**) Išimtį sudaro metilalkoholis, etilalkoholis.

***) Jei, pavyzdžiui, 5 $cm.^3$ tiriamojo tirpalo būtų 5 mgr. vynuogių rūgšties - $C_4H_6O_6$, tai, esant geležies 6,5 mgr, chromo 7 mgr., nepasidarytų nuo amoniako jokių nuosėdų.

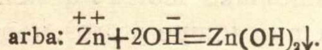
****) Pažymėtina, kad grynas metalinis cinkas šiek tiek lėčiau tetirpsta prask. sieros rūgšty. Norint pagreitinti ištirpimo procesą, reikia

Tirpaluose pasitaiko divalentis cinkas - Zn(II).

§ 267. Šarmų veikimas. — Išskiria cinko hidroksido - $Zn(OH)_2$ baltas amorfes nuosėdas:

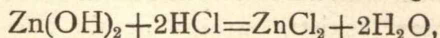


$$ZnCl_2+2KOH=Zn(OH)_2\downarrow+2KCl,$$

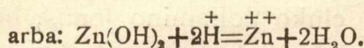


arba: $\overset{++}{Zn}+2\overset{-}{OH}=Zn(OH)_2\downarrow.$

N u o s ė d ų s a v y b ė s. — (i) Ištirpsta rūgštyse:

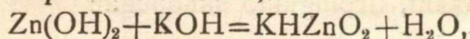


$$Zn(OH)_2+2HCl=ZnCl_2+2H_2O,$$

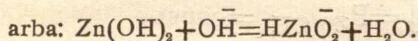


arba: $Zn(OH)_2+2\overset{+}{H}=\overset{++}{Zn}+2H_2O.$

(ii) Ištirpsta šarmuose *):

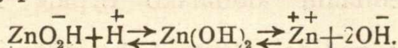


$$Zn(OH)_2+KOH=KHZnO_2+H_2O,$$



arba: $Zn(OH)_2+\overset{-}{OH}=H\overset{-}{ZnO_2}+H_2O.$

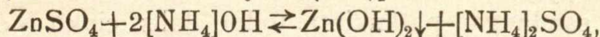
Taigi, cinko hidroksidas - $Zn(OH)_2$ pridera prie amfoterinių junginių (žiūr. § 44): jo ištirpusiųjų vandeny molekulų elektrolitinė disociacija vyksta dvejopai:



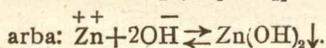
$$\overset{-}{ZnO_2}H+\overset{+}{H}\rightleftarrows Zn(OH)_2\rightleftarrows\overset{++}{Zn}+2\overset{-}{OH}.$$

(iii) Ištirpsta amonio chloride - NH_4Cl.

§ 268. Amoniako veikimas. — Iš pradžių išskiria, nors tik dalinai, cinko hidroksidą - $Zn(OH)_2$:

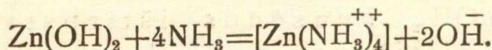


$$ZnSO_4+2[NH_4]OH\rightleftarrows Zn(OH)_2\downarrow+[NH_4]_2SO_4,$$



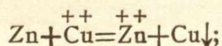
arba: $\overset{++}{Zn}+2\overset{-}{OH}\rightleftarrows Zn(OH)_2\downarrow.$

A m o n i a k o n e t i r m a ž a s p e r t e k l i u s sklandžiai tirpina cinko hidroksido - $Zn(OH)_2$ nuosėdas:



$$Zn(OH)_2+4NH_3=[\overset{++}{Zn(NH_3)_4}]+2\overset{-}{OH}.$$

į rūgšties tirpalą pridėti kitų, daugiau tauriųjų metalų druskų, sakysime, $CuSO_4$. Tąsyk ant metalinio cinko paviršiaus a t s k i r o m i s v i e t o m i s i š s i s k i r i a k i t a s m e t a l a s, einant, sakysime, tokia reakcija:



$$Zn+\overset{++}{Cu}=\overset{++}{Zn}+Cu\downarrow;$$

hidrogeno - H_2 dujos ryšiumi su šiuo atsipalaiduoja kalbamojo metalo paviršiuj daug lengviau.

*) Šarmai veikia čia dar kaipo dispersijos priemonė, vadinasi, jie peptizuoja cinko hidroksido nuosėdų gelį; tokiu būdu dalinai čia susidaro koloidalus cinko hidroksido tirpalas. Pažymėtina, kad cinko hidroksido šarmingi tirpalai nėra labai pastovūs: praskiedžiant vandeniu ir virinant tokius tirpalus, vėl atsiranda cinko hidroksido - $Zn(OH)_2$ nuosėdų.

P a s t a b a. — (i) Pasidaręs čia kompleksinis jonas yra gana pastovus, tačiau, virinant cinko amoniakalinį tirpalą, vis delto truputį pasidaro cinko hidroksido - $Zn(OH)_2$.

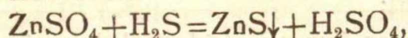
(ii) Be cinko tetramino jonų - $[Zn(NH_3)_4]^{++}$, kartais gali būti ir kitų cinko poliamino jonų, kur amoniako molekulų skaičius gali būti kitoks kaip 4; tai pareina nuo temperatūros, koncentracijos ir esančių drauge anionų rūšies *).

(iii) Toksai dalykas, kad amoniakas netinka cinko hidroksido - $Zn(OH)_2$ nuosėdoms išskirti, pareina ne tik nuo cinko palinkimo sudaryti kompleksinius cinko poliamino jonus, bet ir nuo ne labai mažo, sulyginant, cinko hidroksido - $Zn(OH)_2$ tirpingumo. Kitaip sakant, tirpingumo sandaugai:

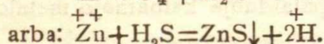
$$[\overset{++}{Zn}][\overset{-}{OH}]^2 = P_{Zn(OH)_2} = \text{const.},$$

esant ne labai mažai, $Zn(OH)_2$ tirpingumo sandaugos konstantai išlaikyti reikalinga tam tikra hidroksilo jonų koncentracija. Tuo tarpu vandeniniam amoniako tirpale kalbamoji koncentracija - $[\overset{-}{OH}]$ yra nedidelė (žiūr. § 12, 13); ji bus dar mažesnė, jei tirpale, be amoniako, yra ir amonio druskų **) (žiūr. § 18). Taigi hidroksilo jonų koncentracijos - $[\overset{-}{OH}]$ kalbamomis sąlygomis nebeužteks cinko hidroksido - $Zn(OH)_2$ tirpingumo sandaugai patenkinti, todel dalis cinko hidroksido - $Zn(OH)_2$ turės ištirpti. Nuosėdos turės visai ištirpti, jei bus pridėtas amonio druskos perteklius, nes tuomet hidroksilo jonų koncentracija - $[\overset{-}{OH}]$ bus ypač maža. Vadinasi, c i n k o h i d r o k s i d o $Zn(OH)_2$ n u o s ė d o s i š t i r p s t a v i s a i s k l a n d ž i a i, j e i t i k y r a p a k a n k a m a s a m o n i o d r u s k ų k i e k i s.

§ **269.** Hidrosulfido - H_2S veikimas. — Hidrosulfidas neutraliuose cinko druskų tirpaluose išskiria baltas cinko sulfido - ZnS nuosėdas:

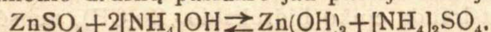


$$ZnSO_4 + H_2S = ZnS\downarrow + H_2SO_4,$$



arba: $\overset{++}{Zn} + H_2S = ZnS\downarrow + 2\overset{+}{H}.$

*) Kompleksinių cinko poliamino druskų būna įvairių:



$[Zn(NH_3)_2]Cl_2$, $[Zn(NH_3)_4]Cl_2$, $[Zn(NH_3)_5]Cl_2.H_2O$, $[Zn(NH_3)_4]SO_4.3H_2O$ ir t.t.

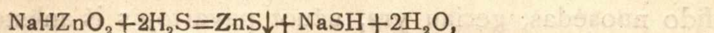
**) Amonio druskų pasidaro jau pačioj reakcijoj:

$$ZnSO_4 + 2[NH_4]OH \rightleftarrows Zn(OH)_2 + [NH_4]_2SO_4.$$

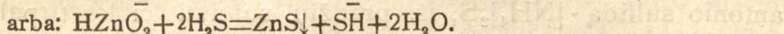
P a s t a b a. — (i) Mineralinių rūgščių visai maži kiekiai (HCl iki 0,067-N, H_2SO_4 iki 0,2-N) negaišina čia nusodinimo. Tačiau, esant rūgščių daugiau (būtent, pradedant nuo 0,15-N HCl 20°C ir nuo 0,30-N HCl 90°C), cinko sulfido nepasidaro*). Todel, esant reikalo išskirti iš rūgščių tirpalų cinko sulfidas, reikia sumažinti hidrogeno jonų koncentracija - $[\overset{+}{H}]$, pridedant, sakysime, natrio acetato (žiūr. § 17).

(ii) Esant drauge su cinku dar kitų (grupės I ir II) metalų, cinko sulfidas duodasi išskiriamas net gerokai parūgštintuose tirpaluose. Taip, antai, esant 0,2 gr. cinko drauge su 0,2 gr. vario 100 cm.³ 0,6-N sieros rūgšties tirpalo ir veikiant tokį tirpalą hidrosulfidu - H_2S, kartu su vario sulfidu - CuS eina nuosėdomis didelė cinko dalis.

(iii) Svarbu pažymėti, kad cinko sulfidas lengvai duodasi nusodinamas, veikiant hidrosulfidu - H_2S šarmingus cinko tirpalus, pagal reakciją:

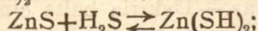


$$NaHZnO_2+2H_2S=ZnS\downarrow+NaSH+2H_2O,$$



arba: $\overline{HZnO_2}+2H_2S=ZnS\downarrow+\overline{SH}+2H_2O.$

Tačiau, leidžiant hidrosulfido - H_2S dujų perteklių į šarmingus cinko tirpalus, cinko sulfido nuosėdos ištirpsta, pasidarant tirpiam cinko hidrosulfidui - $Zn(SH)_2$:

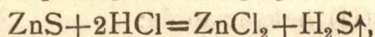


$$ZnS+H_2S\rightleftarrows Zn(SH)_2;$$

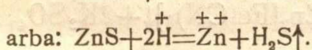
vartojant hidrosulfido - H_2S vandeninį tirpalą (H_2S - vandenį), cinko sulfido - ZnS nuosėdų ištirpimo neįvyksta.

C i n k o s u l f i d o - ZnS s a v y b ė s. — (i) Išskirtos paprastoj temperatūroj cinko sulfido - ZnS nuosėdos yra labai blogos filtruoti; kiek geresnių nuosėdų pasidaro, kai nusodinimo operacija bus vedama 50°—60°C.

(ii) Ištirpsta prask. rūgštyse:



$$ZnS+2HCl=ZnCl_2+H_2S\uparrow,$$



arba: $ZnS+2\overset{+}{H}=\overset{++}{Zn}+H_2S\uparrow.$

§ 270. R e a k c i j a s u h i d r o s u l f i d u - H_2S tinka cinkui aptikti: jau 1 mgr. cinko duoda ryškių cinko sulfido nuosėdų baltų kuokštų pavidalu.

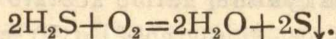
R e a k c i j o s a t l i k i m a s.— Šarmingas (amoniakalinis) cinko tirpalas parūgštinamas acto rūgštimi iki rūgščios reakcijos (lakmus), šildomas iki 60°—70°C ir suleidžiamas su s k a i d r i u H_2S - vandeniu **); paskui indas su dirbamuoju mišiniu (mėgintuvėlis) užkemšamas kamščiu, purtinamas ir atidedamas į šalį 5—10 minučių, jeigu tik nuosėdų nepasidarė jau iš kar-

*) 6-N acto rūgšty dar pasidaro cinko sulfido - ZnS nuosėdų.

** Reakcijai dar geriau tiktų H_2S - dujos.

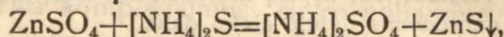
to. Esant cinko, atsiranda ilgainiui nuosėdų baltų kuokštų pavidalu.

P a s t a b a. — Gaminant cinko sulfidą, reikia apsaugoti dirbamas mišinys nuo kontakto su oru, kadangi tuomet lengvai pasidaro palaidos sieros baltų nuosėdų:

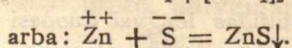


$$2H_2S+O_2=2H_2O+2S\downarrow.$$

§ **271.** Amonio sulfido - $[NH_4]_2S$ veikimas. — Išskiria baltą cinko sulfidą:



$$ZnSO_4+[NH_4]_2S=[NH_4]_2SO_4+ZnS\downarrow,$$



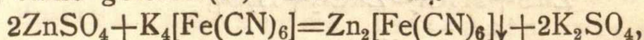
arba: $\overset{++}{Zn} + \overset{--}{S} = ZnS\downarrow.$

P a s t a b a.— Norint pagaminti geras filtruoti cinko sulfidų nuosėdas, geriau yra, užuot pavartojus iš anksto paruoštą amonio sulfidą - $[NH_4]_2S$, iš pradžių suleisti cinko tirpalą su amoniako tirpalu ir tik paskui su H_2S - vandeniu (H_2S - vandens vietoj dar labiau tiktų H_2S - dujos).

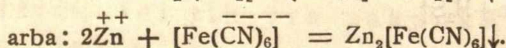
§ 272. **Amonio karbonato veikimas.**— Išskiria baltą cinko oksikarbonatą, kuris lengvai ištirpsta reagento pertekliuj, pasidarant tirpiems cinko poliamino jonams - $[Zn(NH_3)_x]^{++}$.

§ 273. **Natrio bei kalio karbonatų veikimas.**—Išskiria baltas nuosėdas — junginių: $ZnCO_3$, $5ZnO.2CO_2.4H_2O$, $Zn(OH)_2$, mišinį. Nuosėdos lengvai ištirpsta rūgštyse.

§ **274.** Reakcija su kalio geležies(II) heksacianidu - $K_4[Fe(CN)_6]$.— Išskiria silpnai parūgštintame acto rūgštimi tirpale baltą cinko geležies(II) heksacianidą:



$$2ZnSO_4+K_4[Fe(CN)_6]=Zn_2[Fe(CN)_6]\downarrow+2K_2SO_4,$$

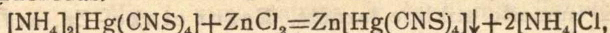


arba: $2\overset{++}{Zn} + \overset{----}{[Fe(CN)_6]} = Zn_2[Fe(CN)_6]\downarrow.$

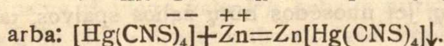
R e a k c i j o s a t l i k i m a s.—Šarmingas tiriamasis tirpalas parūgštinamas acto rūgštimi, o rūgštus — suleidžiamas su natrio acetatu - $NaC_2H_3O_2$. Taip paruoštas mišinys (5—10cm.³) suleidžiamas su 2—3cm.³ I - N kalio geležies(II) heksacianido tirpalo. E s a n t d a r 0,03 mgr. cinko, atsiranda, kuriam laikui praslinkus (iki 20 minučių), b a l t ų d r u m z l i ų.

P a s t a b a.— Mažesni, kaip 750 mgr., chromo chromatų ir dichromatų pavidalo kiekiai dar nekliudo vienam miligramui cinko aptikti; aliuminis taip pat mažai tekliudo kalbamajai reakcijai. Labiau kliudo chromo jonai - $\overset{+++}{Cr}$, o dar labiau kliudo jonai $\overset{++}{Mn}$, $\overset{+++}{Fe}$, $\overset{++}{Ni}$, $\overset{++}{Co}$.

§ 275 Reakcija su amonio gyvsidabrio tetrarodanidu - $[NH_4]_2[Hg(CNS)_4]$.— Reagento prisotintas tirpalas *) išskiria ryškias, baltas kristalines nuosėdas:



$$[NH_4]_2[Hg(CNS)_4]+ZnCl_2=Zn[Hg(CNS)_4]\downarrow+2[NH_4]Cl,$$



arba: $$[\overset{--}{Hg(CNS)_4}]+\overset{++}{Zn}=Zn[Hg(CNS)_4]\downarrow.$$

Reakcijos atlikimas.—Reagento lašą deda ant stiklo plokštelės (geriau ant tamsaus paviršiaus), greta šio lašo deda tiriamojo tirpalo lašą ir visa maišo bei trina plona stikline lazdele. Esant cinko, atsiranda kristalinių baltų nuosėdų.

Jautrumas.— Dar esant 0,025 mgr. cinko 1 $cm.^3$ tirpalo, reakcija duoda teigiamųjų nurodymų. Tačiau, esant kobalto, reakcijos negalima pavartoti, kadangi nuo kobalto pasidaro mėlynų $Co[Hg(CNS)_4]$ nuosėdų; geležis(III) ir šarmingųjų metalų didesnieji kiekiai **) taip pat kenkia šiai reakcijai, bet nikelis ir manganas neturi čia blogo poveikio.

§ 276. Reakcija su gyvsidabrio bei vario druskų ir amonio rodanido mišiniu. — Reakcijos atlikimas.— Paruošia tris skystimus:

(A) 0,5 gr. $CuSO_4.5H_2O$+0,5 gr. konc. H_2SO_4+100 $cm.^3$ H_2O;

(B) 8 gr. $HgCl_2$+9 gr.$[NH_4]SCN$+100 $cm.^3$ H_2O;

(C) 85% H_3PO_4 (pal. sv. 1,7).

Į didesnį mėgintuvą pila 10 $cm.^3$ tiriamojo tirpalo, paskui 2 $cm.^3$ skystimo (C) ir 1 lašą skystimo (A). Mišinį suplaka, suleidžia su 4 lašais skystimo (B), dar sykį suplaka ir paskui laiko 1 minutę. Esant cinko, atsiranda violetinės spalvos nuosėdų. Į geltoną fosfatų drumzlių opalescenciją nekreipia dėmesio.

Jautrumas.—Dar esant 0,05 mgr. cinko 10 $cm.^3$ tirpalo, reakcija duoda ryškių rezultatų. Geležis reakcijai nekliudo; tačiau čia gali pakenkti: rūgštys, amonio rodanido, šarmingų metalų chloridų, kadmio, vario, kobalto, nikelio druskų dideli kiekiai.

Reakcijos mechanizmas.— Galima manyti pasidarant čia kompleksinę druską - $CuZnHg_2(SCN)_8$, arba tiesiog paprastą vario, cinko, gyvsidabrio rodanidų izomorfinį mišinį. Fosforo rūgšties — skystimo (C) — įvedama į reakciją geležies rodanido spalvai nuslopinti.

---

*) Amonio gyvsidabrio tetracianidui - $[NH_4]_2[Hg(CNS)_4]$ tinkamai paruošti deda į 20% amonio rodanido - $[NH_4]CNS$ tirpalą gyvsidabrio(II) rodanido - $Hg(CNS)_2$ perteklių, mišinį gerai suplaka, neištirpusį gyvsidabrio(II) rodanido perteklių nufiltruoja.

**) Didesnių šarmingųjų metalų druskų kiekių veikiamos nuosėdos ištirpsta.

Pastaba. — Nėsant daug geležies, reakcija galima atlikti kiek greičiau: ant stiklo ar porcelenos plokštelės deda 1 lašą tiriamojo skystimo, paskui 1 lašą skystimo (A) ir pagaliau 3—4 lašus skystimo (B) ir visa gerai sumaišo stikline lazdele. Esant cinko-Zn, atsiranda violetinės spalvos nuosėdų; jei nuosėdos būtų žalios spalvos, tai reikštų cinko nėsant.

§ 277. Reakcija su difenilaminu - $HN(C_6H_5)_2$ ir kalio geležies(III) heksacianidu - $K_3[Fe(CN)_6]$. — Tiriamąjį tirpalą parūgština acto rūgštimi, suleidžia su 5 lašais difenilamino tirpalo acto rūgšty (1 gr. difenilamino +100 cm.³ konc. acto rūgšties) ir pagaliau su 5 cm.³ 0,5% kalio geležies(III) heksacianido tirpalo. Esant cinko, tuojau atsiranda drumzlių nuo žalios (0,02 mgr. cinko 1 cm.³ tirpalo) iki juodai-purpurinės (0,2 mgr. cinko 1 cm.³ tirpalo) spalvos.

Pastaba.— (i) Reakcija tinka cinkui aptikti, kai analizio eigoj jo esti draug su chromu (po to, kai mišinys: AlO_2Na, $HZnO_2Na$, CrO_4Na_2, buvo veikiamas amonio chloridu - $[NH_4]Cl$ aliuminiui ($Al(OH)_3$) atskirti).

(ii) Dideli dichromato kiekiai (pradedant nuo 10 mgr. kalio dichromato - $K_2Cr_2O_7$) kliudo reakcijai: atsiranda rusva spalva, ir nėsant cinko.

(iii) Reakcijai negalima vartoti difenilamino sulfato: tuojau atsiranda mėlyna spalva, jei dichromato koncentracija būtų 0,05 mgr. 1 cm.³ tirpalo, arba dar didesnė.

§ 278. Reakcija su o-oksichinolinu - C_9H_7ON. — o-Oksichinolinas padaro su cinku žalsvai geltonas kristalines nuosėdas; reakcija vyksta acto rūgšties - CH_3CO_2H, amoniako - NH_3, natrio šarmų - NaOH cinko tirpaluose. Nuosėdų sudėtis — $Zn(C_9H_6ON)_2.2H_2O$.

Reakcijos atlikimas.— Grupės III analizio eigoj suleidžia tiriamojo tirpalo 2 cm.³ su 0,5 cm.³ 2-N natrio tartrato - $NaC_4H_5O_6$, su 0,5 cm.³ 2-N natrio šarmų, paskui su keletu lašų 2% alkoholinio o-oksichinolino tirpalo ir šildo.

Reakcijos jautrumas. — Dar esant 0,02 mgr. cinko, atsiranda žalsvai geltonų nuosėdų.

Pastaba. — Fe(III), Cr(III), Al reakcijai nekliudo: jie lieka tirpale kompleksinių tartratų pavidalu; maži Mn, Ni, Cr kiekiai taip pat nekenkia.

§ 279. Sausos reakcijos. — (i) Cinko junginiai, kaitinami pučiamojo vamzdelio liepsnoj, duoda baltą inkrustaciją, kuri, būdama karšta, atrodo geltona. Uždėjus labai praskiesto kobalto nitrato - $Co(NO_3)_2$ tirpalo lašą ir paskui gerai pakaitinus visa tai oksidacijos liepsnoj, inkrustacija pavirsta žalia (Rinmann'o žalimas).

(ii) Cinko druskos tirpalo ir kobalto nitrato - $Co(NO_3)_2$ 1% tirpalo mišinys užlašinamas ant magnezijos lovyčio ir garinamas; liekanos paskui kaitinamos karštoj liepsnoj. Liekanos įgauna žalią spalvą (Rinmann'o žalimas)

Rinmann'o žalimo reakcija galima atlikti dar ir tokiu būdu. Filtruojamojo popierėlio 1 mm. platumo ir 5—10 mm. ilgumo juostelė pašlapinama iš vieno galo 1% kobalto nitrato - $Co(NO_3)_2$ tirpalo lašeliu, o iš kito galo cinko druskos tirpalo lašu. Popierėlį paskui degina ir liekanas kaitina karštoj liepsnoj; taip reakciją atlikus, liekanos įgauna žalią spalvą

Pastaba.— (i) Rinmann'o žalimo reakcija tinka tik tuomet, kai cinkas yra izoliuotas nuo kitų metalų ir kai tirpale nėra silikatų, fosfatų, boratų.

(ii) Kobalto perteklius labai kenkia kalbamajai Rinmann'o žalimo reakcijai: liekanos įgauna juodą spalvą.

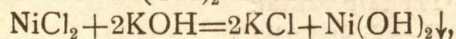
Reakcijos mechanizmas. — Kaitinant cinko ir kobalto druskas, pasidaro CoO (Co_3O_4), ZnO, kurie kietam stovy sudaro lydinį. Ypač graži žalia spalva atsiranda, kai ZnO bus 5—10 kartų daugiau, kaip CoO. Jei CoO bus žymiai daugiau, ar jei mišinys bus labai ilgai kaitinamas, atsiranda rusva, arba juoda spalva.

NIKELIS - Ni.

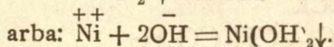
§ 280. Metalinis nikelis lengvai ištirpsta azoto rūgšty, o kitose mineralinėse rūgštyse sunkiau.

Savo druskų vandeniniuose tirpaluose nikelis dažniausiai būna divalentis.

§ 281. Šarmų veikimas. — Išskiria šviesiai žalias nikelio hidroksido - $Ni(OH)_2$ nuosėdas:



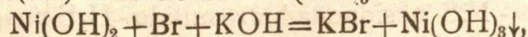
$$NiCl_2+2KOH=2KCl+Ni(OH)_2\downarrow,$$



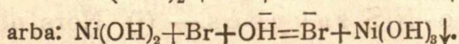
arba: $\overset{++}{Ni}+2\overset{-}{OH}=Ni(OH)_2\downarrow$.

Nikelio hidroksido savybės. — (i) Sklandžiai ištirpsta amoniake ir rūgštyse, neblogai — amonio druskų tirpaluose; šarmuose menkai tetirpsta.

(ii) Lengvai duodasi bromo - Br_2 oksiduojamas šarmingame tarpe, pasidarant taip pat netirpiam, bet juodos spalvos nikelio(III) hidroksidui - $Ni(OH)_3$:

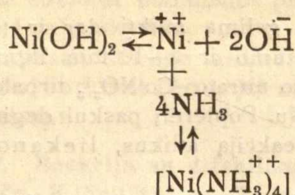


$$Ni(OH)_2+Br+KOH=KBr+Ni(OH)_3\downarrow,$$



arba: $Ni(OH)_2+Br+\overset{-}{OH}=\overset{-}{Br}+Ni(OH)_3\downarrow$.

§ 282. Amoniako veikimas. — Amoniakas iš pradžių išskiria nikelio hidroksido bei oksidruskių nuosėdas, kurios reagento pertekliuj ištirpsta. Taip, antai:



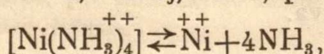
$$Ni(OH)_2 \rightleftarrows \overset{++}{Ni} + 2\overset{-}{OH}$$
$$+$$
$$4NH_3$$
$$\downarrow\uparrow$$
$$[\overset{++}{Ni(NH_3)_4}]$$

Tirpalas įgauna mėlyną spalvą.

Pastaba.— (i) Esant dirbamame tirpale amonio druskų, amoniakas visai nebeišskiria nikelio druskų tirpaluose nuosėdų lygiai taip pat, kaip tai įvyksta su cinko druskomis.

(ii) Be nikelio tetramino jonų - $[\overset{++}{Ni(NH_3)_4}]$, gali būti ir kitų poliamino jonų ($[\overset{++}{Ni(NH_3)_6}]$); tai pareina nuo koncentracijos, temperatūros ir anionų rūšies *).

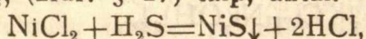
(iii) Kompleksiniai nikelio poliamino jonai nėra labai pastovūs; vadinasi, tokioj, antai, pusiausviroj:



$$[\overset{++}{Ni(NH_3)_4}] \rightleftarrows \overset{++}{Ni} + 4NH_3,$$

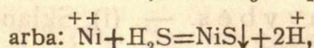
neturi būti labai maža nikelio paprastųjų jonų - $\overset{++}{Ni}$ ir palaido amoniako - NH_3. Todel amoniakaliniai nikelio tirpalai, šarmų veikiami, išskiria nikelio hidroksido nuosėdas; virinami jie taip pat duodasi suardomi.

§ 283. Hidrosulfido - H_2S veikimas. — Gerai išskiria nikelio sulfido juodas nuosėdas tuomet, jei tirpalas būtų pašarmintas (amoniaku), arba jei tirpale būtų daug natrio acetato - $NaC_2H_3O_2$; (žiūr. § 17) taip, antai:



$$NiCl_2 + H_2S = NiS\downarrow + 2HCl,$$

ir toliau: $HCl + NaCH_3CO_2 \rightarrow NaCl + CH_3CO_2H$;



arba: $\overset{++}{Ni} + H_2S = NiS\downarrow + 2\overset{+}{H}$,

ir toliau: $\overset{+}{H} + CH_3\overset{-}{CO_2} \rightarrow CH_3CO_2H$.

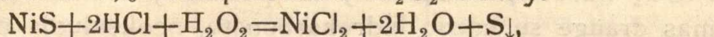
O šiaip neutraliuose arba acto rūgštimi parūgštintuose tirpaluose hidrosulfidas - H_2S mažai teišskiria nuosėdų. Mineralinių rūgščių tirpaluose (pradedant jau nuo 0,075-N HCl) nikelio sulfidas - NiS nesiduoda hidrosulfido - H_2S nusodinamas.

Nikelio sulfido - NiS savybės.— (i) Nors nikelio sulfido - NiS ir nepasidaro mineralinių rūgščių tirpaluose, ta-

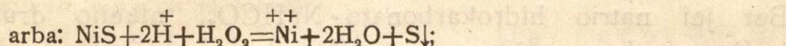
*) Kompleksinių nikelio poliamino druskų būna įvairių: $[Ni(NH_3)_4](NO_3)_2 . H_2O$, $[Ni(NH_3)_6](NO_3)_2$, $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$, $[Ni(NH_3)_4]SO_4 . 2H_2O$, $[Ni_2(NH_3)_5](SO_4)_2 . 7H_2O$ ir t. t.

čiau sykį susidaręs nikelio sulfidas - NiS jau menkai tetirpsta, praskiestų mineralinių rūgščių veikiamas *); tai pareina nuo to, kad nikelio sulfidas, ką tik pasidaręs, yra visai kitos modifikacijos, kaip bent kiek pabuvęs. Nikelio sulfido tirpingumas ir kai kurios kitos savybės pareina dar nuo sąlygų, kuriomis jis buvo išskirtas nuosėdomis **).

(ii) Nikelio sulfidas sklandžiai ištirpsta 0,5 - N druskos rūgšties - HCl ir 3% hidroperoksido - H_2O_2 mišiny:

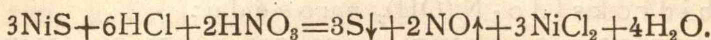


$$NiS+2HCl+H_2O_2=NiCl_2+2H_2O+S\downarrow,$$



arba: $NiS+2\overset{+}{H}+H_2O_2=\overset{++}{Ni}+2H_2O+S\downarrow;$

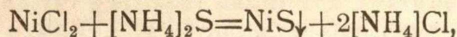
konc. azoto rūgštis ir aqua regia taip pat tirpina nikelio sulfidą - NiS:



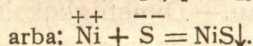
$$3NiS+6HCl+2HNO_3=3S\downarrow+2NO\uparrow+3NiCl_2+4H_2O.$$

(iii) Nikelio sulfidas, būdamas drėgnas, lengvai duodasi oro oksiduojamas ***) iki sulfato, tiosulfato ir t. t.; o k s i d a c i j o s p r o d u k t a i (bent jų dalis) g a l i j a u t i r p t i v a n d e n y.

§ 284. Amonio sulfido veikimas. — Išskiria juodas nikelio sulfido nuosėdas:



$$NiCl_2+[NH_4]_2S=NiS\downarrow+2[NH_4]Cl,$$



arba: $\overset{++}{Ni}+\overset{--}{S}=NiS\downarrow.$

P a s t a b a.—Nikelio sulfidas labai lengvai virsta zoliu, sudarydamas tokiu būdu rusvą koloidalų tirpalą; y p a č g r e i t a i t a i į v y k s t a, e s a n t a m o n i o s u l f i d o, p o l i s u l f i d o p e r t e k l i u i. Todel, norint išskirti nikelio sulfido nuosėdas, reikia pavartoti amonio sulfido - $[NH_4]_2S$ kiek galima mažiau; dar geresnių rezultatų galima gauti, jei dirbamasis tirpalas iš pradžių būtų lengvai pašarmintas amoniaku ir paskui suleistas su H_2S - vandeniu.

§ **285. Šarmingų metalų karbonatų (Na_2CO_3, K_2CO_3) veikimas.**— Išskiria žalias nikelio oksikarbonato nuosėdas, kurios lengvai ištirpsta rūgštyse.

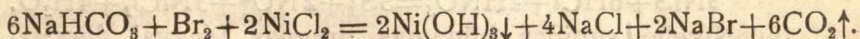
*) 1-N druskos rūgštis, hidrosulfido - H_2S prisotinta, beveik visai netirpina nikelio sulfido - NiS.

**) Nikelio sulfidas - NiS ypač menkai tesiduoda druskos rūgšties veikiamas, jei jis bus nusodintas karštuose tirpaluose.

***) Tinkamose sąlygose (atžvilgiu temperatūros ir kontakto su oru) drėgnas nikelio sulfidas - NiS, oro veikiamas 24 valandas, gali būti visas oksiduotas.

§ 286. **Amonio karbonato - $[NH_4]_2CO_3$ veikimas.** — Išskiria žalias oksikarbonato nuosėdas, kurios lengvai ištirpsta amonio karbonato pertekliuje, pasidarant kompleksiniams poliamino jonams - $[Ni(NH_3)_x]^{++}$.

§ **287.** Reakcija su natrio hidrokarbonatu - $NaHCO_3$ ir Br_2 - vandeniu. — Suleidžiant natrio hidrokarbonato ir nikelio druskos tirpalą, atsiranda šviesiai žalių nikelio karbonato - $NiCO_3$ nuosėdų. Paprastoj temperatūroj bromas - Br_2, būdamas drauge su natrio hidrokarbonatu, neoksiduoja nikelio(II). Bet jei natrio hidrokarbonato - $NaHCO_3$, nikelio druskos ir Br_2 - vandens mišinys būtų virinamas, a t s i r a n d a labai charakteringų*) m ė l y n a i j u o d o s s p a l v o s n i k e l i o(III) h i d r o k s i d o - $Ni(OH)_3$ n u o s ė d ų:

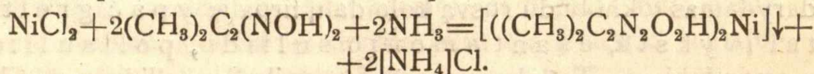


$$6NaHCO_3 + Br_2 + 2NiCl_2 = 2Ni(OH)_3\downarrow + 4NaCl + 2NaBr + 6CO_2\uparrow.$$

R e a k c i j o s j a u t r u m a s. — Dar esant 0,02 mgr. nikelio 10 cm.[3] tirpalo, reakcija duoda ryškių nurodymų; kobaltas reakcijai nekliudo.

P a s t a b a. — Reakcija kartais pasiseka tik tuomet, kai dirbamasis mišinys yra p a k a r t o t i n a i v e i k i a m a s Br_2 - v a n d e n i u i r v i r i n a m a s i l g e s n į l a i k ą.

§ **288.** Reakcija su dimetilglioksimu. — Dimetilglioksimas - $CH_3.C(:N.OH).C(:N.OH).CH_3$ daro amoniakaliniame nikelio druskų tirpale šviesiai raudonos spalvos nuosėdas:



$$NiCl_2 + 2(CH_3)_2C_2(NOH)_2 + 2NH_3 = [((CH_3)_2C_2N_2O_2H)_2Ni]\downarrow + \\ + 2[NH_4]Cl.$$

Reakcija įvyksta ir neutraliame arba silpnai rūgščiame tirpale (jei būtų pridėta natrio acetato - $NaCH_3CO_2$); mineralinės rūgštys tirpina dimetilglioksimo ir nikelio sudarytas nuosėdas.

R e a k c i j o s a t l i k i m a s. — Užvirina neutralų ar silpnai rūgštų nikelio druskos tirpalą, suleidžia jį su dideliu 1% dimetilglioksimo alkoholinio tirpalo kiekiu ir paskui su amoniaku iki silpnai šarmingos reakcijos ir visą mišinį laiko 5—10 minučių.

P a s t a b a. — Pažymėtina, kad, esant tiriamame tirpale kobalto, atsiranda rusvai geltonas nudažymas**), o esant ge-

*) Nikelio(III) hidroksido - $Ni(OH)_3$ nuosėdos prikimba prie mėgintuvėlio sienelių plonu sluoksniu.

**) Pasidaro junginiai $[Co((CH_3)_2C_2(NOH)_2)]X_2$, kur X reiškia rūgšties radikalą (Cl, NO_3, OH ir t. t.).

ležies(II) — raudonas nudažymas; todel, esant kobalto ir geležies(II), reakciją atlieka šitokiu būdu.

Suleidžia tiriamąjį skystimą su amoniaku ir paskui su keletu cm.^{3} hidroperoksido - H_2O_2; mišinį gerokai pavirina*) hidroperoksido pertekliui suardyti, dar suleidžia su amoniaku ir filtruoja; filtratą užvirina, suleidžia su lygiu 1% dimetilglioksimo alkoholiniu tirpalo tūriu ir laiko visą mišinį 5—10 min. Suplakant tiriamąji amoniakalinį tirpalą tokiu būdu, kad prieitų daug oro, taip pat galima oksiduoti kobalto(II) ir geležies(II) junginiai ir, vadinasi, suardyti jų spalva.

Reakcijos jautrumas.— Dar esant 0,01 mgr. nikelio 4 cm.^{3} tirpalo, reakcija duoda ryškių nurodymų.

§ **289. Reakcija su dimetilglioksimu - $CH_3.C(:N.OH).C(:N.OH).CH_3$ ir švino 2-oksidu - PbO_2.** — Oksidatoriai, kaip, antai, švino 2-oksidas - PbO_2, ardo nikelio(II) ir dimetilglioksimo sudarytas nuosėdas: pasidaro tirpus raudonas nikelio (IV) kompleksinis junginys $[Ni_2(DH)_4O_2]$, kur DH reiškia dimetilglioksimo molekulą be vieno hidrogeno atomo.

Reakcijos atlikimas.— Tiriamąjį tirpalą suleidžia su konc. amoniaku, į mišinį beria truputį švino 2-oksido - PbO_2, pila keletą lašų natrio šarmų ir paskui 8—10 cm.^{3} 1% dimetilglioksimo alkoholinio tirpalo; visa užvirina ir filtruoja. Esant nikelio, filtratas bus nuo ryškiai geltonos iki geltonai raudonos spalvos**).

Reakcijos jautrumas. — Dar esant 0,01 mgr. nikelio 10 cm.^{3} tirpalo, reakcija yra ryški.

§ **290. Reakcija su dimetilglioksimu - $CH_3.C(:N.OH).C(:N.OH).CH_3$ ant filtruojamojo popierėlio.**— Esant reikalo greitai aptikti nikelis jo mišiny su kitais elementais, impregnuoja amonio fosfatu - $[NH_4]_2HPO_4$ popierėlį, paskui džiovina jį; ant popierėlio uždeda lašą tiriamojo skystimo ir lašą dimetilglioksimo alkoholinio tirpalo; visa tai laiko amoniako garuose. Ant popierėlio atsiranda rožės spalvos dėmė, jei tik buvo nors ir mažiausis kiekis nikelio.

Reakcijos mechanizmas.— Kiti metalai, ypač geležis ir varis, kurie galėtų kliudyti reakcijai, sudaro su amonio fosfatu bespalvias kompleksines druskas, kurios nebereaguoja su dimetilglioksimu.

§ **291.** Sausos reakcijos.— (i) Nikelio junginiai nudažo fosforo druskos ir borakso oksidacijos stiklelius, bendrai imant, raudonai rusvai; borakso redukcijos stikleliai (šalti) yra pilki del atsipalaidavusio metalinio nikelio.

---

*) Pasidaro pastovių kobalto(III) poliamino kompleksinių druskų tirpalo ir geležies(III) hidroksido - $Fe(OH)_3$ nuosėdų.

**) Nėsant nikelio, filtrato spalva bus silpnai geltona.

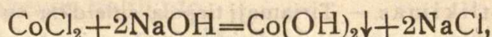
(ii) Nikelio junginiai, kaitinami ant anglies pučiamojo vamzdelio liepsnoj ar ant sodos-anglies šipulėlio, p a l i e k a p i l k o j o m e t a l o ž i b u č i ų; metalas sunkiai lydosi ir yra paramagnetinis.

KOBALTAS - Co.

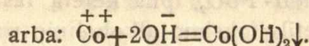
§ **292.** M e t a l i n i s k o b a l t a s lengvai ištirpsta azoto rūgšty, o kitose rūgštyse—menkiau.

Paprastuose savo junginiuose kobaltas dažniausiai būna divalentis, o kompleksiniuose—trivalentis.

§ **293.** Šarmų veikimas.— Išskiria paprastoj temperatūroj kobalto hidroksido ir oksidruskių mišinio mėlynos*) spalvos nuosėdas; o virimo temperatūroj šarmų poveikiu pasidaro rausvai raudonos spalvos kobalto hidroksido - $Co(OH)_2$ nuosėdų:



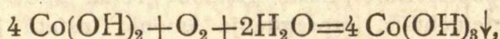
$$CoCl_2+2NaOH=Co(OH)_2\downarrow+2NaCl,$$



arba: $\overset{++}{Co}+2\overset{-}{OH}=Co(OH)_2\downarrow.$

K o b a l t o h i d r o k s i d o s a v y b ė s. — (i) Lengvai ištirpsta rūgštyse, amoniake; šiek tiek — koncentruotuose šarmuose**).

(ii) Lengvai d u o d a s i o k s i d u o j a m a s, jau oro oksigeno veikiamas:



$$4\,Co(OH)_2+O_2+2H_2O=4\,Co(OH)_3\downarrow,$$

dar lengviau duodasi oksiduojamas šarmingame tarpe, bromo - Br_2, hidroperoksido - H_2O_2 veikiamas.

P a s t a b a.— Kobalto (III) hidroksido - $Co(OH)_3\downarrow$ nuosėdos yra juodos spalvos; jos pasižymi dar mažesniu, kaip kobalto(II) hidroksidas - $Co(OH)_2$, tirpingumu.

§ **294.** Amoniako veikimas.— Amoniakas iš pradžių išskiria mėlynas kobalto oksidruskių nuosėdas.

P a s t a b a. — Esant tirpale amonio druskų, amoniakas visai neišskiria nuosėdų (analogija tarp kobalto ir nikelio bei cinko).

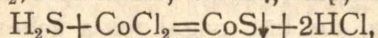
---

*) Jei tik tirpalas nebuvo labai praskiestas.

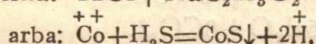
**) Kobalto hidroksido tirpalas šarmuose yra mažai pastovus: praskiedžiant vandeniu tokį tirpalą, vėl išsiskiria nuosėdos.

N u o s ė d ų s a v y b ė s.— Kobalto oksidruskių nuosėdos lengvai ištirpsta rūgštyse ir amoniake *). Amoniakalinis kobalto tirpalas, ore pabuvęs, darosi rusvas: pasidaro g a n a p a s t o v i o s k o m p l e k s i n ė s k o b a l t o(III) p o l i a m i n o d r u s k o s ($[Co(\overset{+++}{NH_3})_6]X_3$ ir kitos). Kompleksiniai kobalto(III) poliamino jonai yra tiek pastovūs, kad jų tirpale šarmai jau nebeišskiria nuosėdų.

§ **295.** Hidrosulfido - H_2S veikimas.— Mineraline rūgštimi (0,075N-HCl) ar gana koncentruota (6-N) acto rūgštimi parūgštintame tirpale neišskiria kobalto sulfido nuosėdų, o neutraliame tirpale — tik dalinai. Kobalto sulfido - CoS (juodų) nuosėdų lengvai pasidaro, jei tirpale būtų natrio acetato - $NaCH_3CO_2$, amoniako, šarmų; taip, antai


$$H_2S+CoCl_2=CoS\downarrow+2HCl,$$

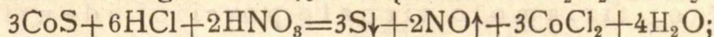
ir toliau: $HCl+NaC_2H_3O_2 \rightarrow NaCl+CH_3CO_2H;$

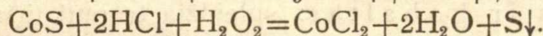

arba: $\overset{++}{Co}+H_2S=CoS\downarrow+2\overset{+}{H},$

ir toliau: $CH_3\overset{-}{CO_2}+\overset{+}{H} \rightarrow CH_3CO_2H.$

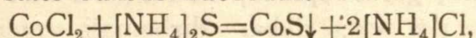
K o b a l t o s u l f i d o s a v y b ė s. — (i) Menkai tetirpsta 1-N druskos rūgšty, ypač jei ji bus prisotinta H_2S - dujų **).

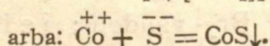
(ii) Lengvai ištirpsta konc. azoto rūgšty, aqua regia, paskui 0,5-N druskos rūgšties ir 3% hidroperoksido - H_2O_2 mišiny:


$$3CoS+6HCl+2HNO_3=3S\downarrow+2NO\uparrow+3CoCl_2+4H_2O;$$


$$CoS+2HCl+H_2O_2=CoCl_2+2H_2O+S\downarrow.$$

§ **296.** Amonio sulfido - $[NH_4]_2S$ veikimas. — Išskiria juodas kobalto sulfido nuosėdas:


$$CoCl_2+[NH_4]_2S=CoS\downarrow+2[NH_4]Cl,$$


arba: $\overset{++}{Co}+\overset{--}{S}=CoS\downarrow.$

P a s t a b a.— Kalbamoji kobalto sulfido - CoS nusodinimo reakcija eina gerai, esant dirbamajame mišiny amonio chlorido ir nedideliems amoniako - NH_3 kiekiams; pasigaminusios čia nuosėdos duodasi filtruojamos.

§ 297. **Amonio karbonato - $[NH_4]_2CO_3$ veikimas.** — Išskiria rausvas oksidruskių nuosėdas, kurios tirpsta reagento pertekliuje, susidarant kompleksiniams kobalto poliamino jonams.

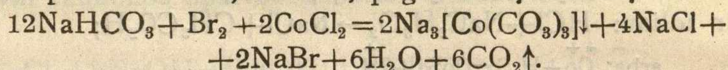
*) Pasidaro kompleksinių druskų: $[Co(NH_3)_6]X_2$ ir t. t.

**) Jau pasidaręs ir kurį laiką pabuvęs kobalto sulfidas yra kitos modifikacijos, kaip ką tik pasidaręs.

§ 298. **Šarmingųjų metalų karbonatų (Na_2CO_3, K_2CO_3) veikimas.** — Išskiria rausvas oksidruskių nuosėdas.

§ **299.** Reakcija su natrio hidrokarbonatu - $NaHCO_3$ ir bromu - Br_2. — Suleidus truputį kobalto druskos tirpalo (neutralaus ar silpnai rūgštaus) su dideliu prisotinto natrio hidrokarbonato - $NaHCO_3$ tirpalo pertekliumi, paskui su keletu (1—2) lašų Br_2 - vandens ir gerai suplakus visą mišinį, atsiranda žalia spalva.

Reakcijos mechanizmas. — Natrio hidrokarbonato pertekliaus poveikiu pasidaro tirpus natrio kobalto(II) trikarbonatas - $Na_4[Co(CO_3)_3]$ silpnos rusvos spalvos. Bet, pridėjus Br_2 - vandens, buvęs divalentis kobaltas - Co(II), virsta trivalenčiu kobaltu - Co(III), pasidarant, tur būt, natrio kobalto(III) trikarbonatui - $Na_3[Co(CO_3)_3]$ žalios spalvos. Tokiu būdu, visas procesas eina, tur būt, pagal tokią schemą:



$$12NaHCO_3+Br_2+2CoCl_2=2Na_3[Co(CO_3)_3]\downarrow+4NaCl+$$
$$+2NaBr+6H_2O+6CO_2\uparrow.$$

Reakcijos jautrumas. — Dar esant 0,025 mgr. kobalto 10 cm.^{3} tirpalo, reakcija duoda ryškių nurodymų. Nikelis kenkia tik tuomet, kai mišinys bus karštas.

Pastaba.— Pasinaudojant reakcija su natrio hidrokarbonatu - $NaHCO_3$ ir bromu - Br_2, galima vienoj ir toj pačioj tiriamojo tirpalo porcijoj identifikuoti ir nikelis ir kobaltas: suleidžia truputį tiriamojo tirpalo su dideliu prisotinto natrio hidrokarbonato - $NaHCO_3$ tirpalo pertekliumi, paskui su keletu lašų Br_2 - vandens (1—2 lašu pakanka) ir visą mišinį gerai suplaka; esant kobalto, atsiranda žalia spalva; dabar dirbamąjį mišinį virina (mėgintuvėly) ir event. dar prideda Br_2 - vandens; jei tik Br_2 - vandens buvo pakankamas kiekis, atsiranda ant megintuvėlio sienelių mėlynai juodos, charakteringos nikelio(III) hidroksido - $Ni(OH)_3$ nuosėdos.

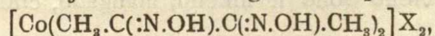
§ **300. Reakcija su natrio silikatu.** — Suleidžiant keletą lašų kobalto druskos tirpalo su vidutiniškai koncentruotu natrio silikato tirpalu, pasidaro mėlynų nuosėdų, kurios ištirpsta, pridėjus natrio silikato daugiau. Jei dabar prie kalbamojo mėlyno skystimo būtų pridėta Br_2 - vandens, skystimo spalva atsimaino, virsdama geltonai žalia ir ilgainiui juoda. Juoda spalva atsiranda tuojau, jei mišinys (drauge su Br_2 - vandeniu) bus pašildytas.

Reakcijos mechanizmas. — Natrio silikato perteklius sudaro tirpų kompleksinį natrio kobalto(II) silikatą; Br_2 - vandens veikiamas kalbamas divalenčio kobalto kompleksinis silikatas virsta žalsvai geltonos spalvos trivalenčio kobalto kompleksiniu silikatu. Pastarasis junginys yra nepastovus ir susiskaido, išskirdamas pilkai juodą kobalto(III) hidroksidą - $Co(OH)_3$.

Reakcijos jautrumas. — Dar 0,039 mgr. kobalto 5 cm.[3] tirpalo duoda ryškių nurodymų. Nikelis nekenkia.

§ 301. **Reakcija su dimetilglioksimu - $CH_3.C(:N.OH).C(:N.OH).CH_3$ ir natrio sulfidu - Na_2S.**— Suleidžia tiriamąjį tirpalą *) su alkoholinio dimetilglioksimo tirpalo pertekliumi, šildo, event. nufiltruoja pasidariusias nuosėdas ir suleidžia su keletu cm.[3] praskiesto natrio sulfido - Na_2S **) tirpalo. Esant kobalto, atsiranda violetinė spalva***), kurios intensingumas pareina nuo kobalto kiekių. Jei dabar, event. atkošius pasidariusias baltas cinko sulfido - ZnS nuosėdas, dirbamasis tirpalas būtų parūgštintas acto rūgštimi ir suplaktas su amilo alkoholiu, amilo alkoholio sluoksnis įgauna nuo violetinės iki rausvos spalvos.

Reakcijos mechanizmas. — Kobalto(II) druskos dedasi su dimetilglioksimu, sudarydamos rusvai geltonos spalvos junginius:



$$[Co(CH_3.C(:N.OH).C(:N.OH).CH_3)_2]X_2,$$

kur X reiškia vienvalentį rūgšties radikalą arba hidroksido radikalą - OH. Natrio sulfido - Na_2S veikiami kalbamieji kobalto junginiai virsta kitais kompleksiniais junginiais ****) ryškiai violetinės spalvos.

Reakcijos jautrumas. — Reakcija pasiseka, dar esant 0,02 mgr. kobalto 10 cm.[3] tirpalo.

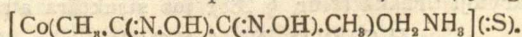
§ **302.** Reakcija su amonio rodanidu - $[NH_4]CNS$.— Suleidus prisotintą amonio rodanido tirpalą, su keletu lašų kobalto neutralaus tirpalo*****) atsiranda ryškiai mėlynos spalvos amonio kobalto(II) tetrarodanidas - $[NH_4]_2[Co(CNS)_4]$. Kalbamoji junginio spalva išeina ypač ryški, jei būtų pridėta

*) Jei tiriamasis tirpalas bus rūgštus, tai reikia jo rūgštingumas sumažinti, pridedant kieto natrio acetato - $NaCH_3CO_2$.

**) Natrio sulfido - Na_2S vietoj galima pavartoti ir amonio sulfidas - $[NH_4]_2S$.

***) Esant tiriamajame tirpale ir cinko, atsiranda baltos cinko sulfido - ZnS nuosėdos. Tokiu būdu, vienoj ir toj pačioj porcijoj galima aptikti nikelis, kobaltas ir cinkas.

****) Su amonio sulfidu pasidaro toksai, antai, junginys:



$$[Co(CH_3.C(:N.OH).C(:N.OH).CH_3)OH_2NH_3](:S).$$

*****) Turint minimalius kobalto kiekius, tenka išgarinti dirbamasis skystimas porcelenos lėkštelėj sausai, ant liekanų užpilti keletas lašų prisotinto amonio rodanido tirpalo ir paskui dar 1—2 cm.[3] amilo alkoholio bei etero mišinio.

amilo alkoholio, etero, ar, dar geriau, amilo alkoholio ir etero (1:10) mišinio.

Reakcijos jautrumas. — Dar 0,02 mgr. kobalto duoda ryškią reakciją.

Pastaba.— Iš visų grupės III metalų sakytajai reakcijai kliudo tik geležis(III): raudonas geležies(III) nudažymas užstoja kobalto(II) violetinę spalvą. Geležies(III) rodanido spalva galima panaikinti, pridedant natrio dihidrodifosfato - $Na_2H_2P_2O_7$ tirpalo, kadangi geležis dedasi tuomet reakcijon, sudarydama bespalvias kompleksines druskas. Reikia turėti galvoj, kad rūgščiame tarpe kalbamoji mėlyna kobalto spalva gana greitai išnyksta.

§ 303. **Reakcija su nitrozo-β-naftolu - $C_{10}H_6OH.NO$.** — Nitrozo - β - naftolas - $C_{10}H_6OH.NO$ sudaro su kobaltu netirpią raudonai purpurinės spalvos kompleksinę druską $[(C_{10}H_6O.NO)_3Co]$, kurioj kobaltas yra trivalentis *). Kalbamoji Co(III) druska netirpsta druskos rūgšty (skirtumas tarp kobalto iš vieno šono ir nikelio, mangano, cinko, chromo iš kito šono).

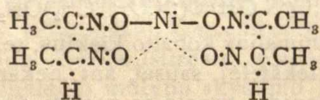
Reakcijos atlikimas. — Tiriamasis tirpalas parūgštinamas druskos rūgštimi, suleidžiamas su lygiu alkoholio tūriu ir šildomas. Taip paruoštas mišinys suleidžiamas su naujai pagamintu nitrozo - β - naftolo tirpalu 50% acto rūgšty; reagento pridedamas didelis perteklius, kad jo užtektų ir divalenčiam kobaltui - Co(II) oksiduoti iki trivalenčio kobalto - Co(III) ir kompleksiniai Co(III) druskai susidaryti.

Reakcijos jautrumas.—Nėsant geležies ir vario, minimalūs kobalto kiekiai duodasi įmatomi šioj reakcijoj.

Pastaba. — Esant geležies, reakcija tenka atlikti ant filtruojamojo popierėlio šiuo būdu.

Deda ant filtruojamojo popierėlio lašą koncentruoto amonio fosfato - $[NH_4]_2HPO_4$ tirpalo ir paskui tiriamojo skystimo lašą. Geležis(III) dedasi reakcijon su amonio fosfatu, sudarydama pastovią gelsvai baltą kompleksinę druską. Dabar deda dar

*) Nitrozo - β - naftolo ir kobalto sudarytoji druska pridera prie vadinamųjų „vidujinių metalo kompleksinių druskų", kur metalas yra surištas ir papildomojo ir vyriausiojo valentingumo ryšiais su komplekso komponentais. Kitas gerai žinomas „vidujinės metalo kompleksinės druskos" pavyzdis yra dimetilglioksimo ir nikelio sudarytoji druska (žiūr. § 288); jos struktūra atrodo šitaip:



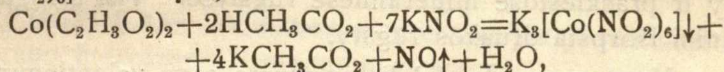
Taškuotos linijos reiškia čia papildomojo valentingumo ryšius.

nitrozo - β - naftolo tirpalo lašą *). Esant geležies daugiau, kaip kobalto net iki 2100 sykių, atsiranda tik kobaltui charakteringa raudona nitrozo - β - naftolo dėmė.

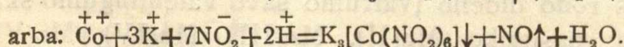
***§ 304.** Reakcija su kalio nitritu - KNO_2 ir acto rūgštimi - CH_3CO_2H.— Suleidžiant neutralius ar silpnai rūgščius kobalto tirpalus su kalio nitrito - KNO_2 koncentruotu tirpalu ir su acto rūgštimi - CH_3CO_2H, atsiranda geltonų kristalinių kalio kobalto(III) heksanitrito - $K_3[Co(NO_2)_6]$ nuosėdų.

Reakcijos atlikimas. — Tiriamąjį tirpalą garina sausai, stropiai vengdami didesnio kaitinimo; liekanas tirpina 5 cm.^{3} 6-N acto rūgšties - CH_3CO_2H ir prie šalto skaidraus tirpalo prideda 3 cm.^{3} 6 - N šalto kalio nitrito - KNO_2; visa suplaka ir laiko 15 min. ar dar ilgiau**). Esant kobalto net mažiau, kaip 1 mgr., atsiranda geltonų kristalinių nuosėdų.

Reakcijos mechanizmas.— Iš pradžių acto rūgštis veikia kalio nitritą - KNO_2, atpalaiduodama hidronitritą - HNO_2, kuris pigiai oksiduoja divalentį kobaltą - Co(II) iki trivalenčio - Co(III); o trivalentis kobaltas - Co(III) dedasi su likusiu kalio nitritu į netirpią kompleksinę kalio kobalto(III) heksanitrito - $K_3[Co(NO_2)_6]$ druską***):



$$Co(C_2H_3O_2)_2+2HCH_3CO_2+7KNO_2=K_3[Co(NO_2)_6]\downarrow+ +4KCH_3CO_2+NO\uparrow+H_2O,$$



$$\text{arba: } \overset{++}{Co}+3\overset{+}{K}+7N\overset{-}{O}_2+2\overset{+}{H}=K_3[Co(NO_2)_6]\downarrow+NO\uparrow+H_2O.$$

Pastaba.—(i) Kadangi kalio kobalto(III) heksanitritas nelabai blogai tirpsta vandeny, tai jo tirpingumui sumažinti reikalingas yra didelis kalio nitrito - KNO_2 perteklius; tai pigu suprasti iš tirpingumo sandaugos dėsnio:

$$[\overset{+}{K}]^3 \cdot [[Co(N\overset{---}{O_2})_6]] = const.;$$

ir iš tikrųjų, iš lygties eina, jog, išaugus kalio jonų koncentracijai - $[\overset{+}{K}]$, turės nuslūgti kompleksinių kobalto(III) heksanitrito jonų koncentracija - $[[Co(N\overset{---}{O_2})_6]]$.

*) Jei drauge su kobaltu ir geležimi būtų ir nikelio, reikia dar gautoji dėmė suvilgyti prask. druskos rūgšties lašu. Tai daroma nikelio nitrozo - β - naftolo druskai (raudonai rusvos spalvos) suardyti.

**) Nuosėdų kartais atsiranda tik per 24 valandas.

***) Ir šioj vietoj pažymėtina, kad trivalentis kobaltas turi palinkimo sudaryti pastovias kompleksines druskas.

(ii) Reakcija su kalio nitritu - KNO_2 ir acto rūgštimi - HCH_3CO_2 tinka kobaltui identifikuoti ir tuomet, kai jo esama *drauge su kitais grupės(III) metalais.*

§ 305. Sausos reakcijos.— (i) *Kobalto junginiai nudažo ir oksidacijos ir redukcijos stiklelius* (fosforo druskos ir borakso) *mėlynai**); bet esant drauge nikelio labai dideliems kiekiams, stiklelis atrodo rusvos spalvos.

(ii) *Kobalto junginiai*, kaitinami pučiamojo vamzdelio liepsnoj ar ant sodos-anglies šipulėlio, *palieka metalinio kobalto žibučių.* Metalas yra paramagnetinis ir sunkiai lydosi.

(iii) Kobalto junginiai, kaitinami ne labai aukštoj temperatūroj, įgauna nuo melsvai raudonos iki mėlynos spalvos (žiūr. § 52 b)); kobalto bromidas įgauna žalios spalvos. Aukštesnėj temperatūroj pasidaro juodų kobalto oksidų.

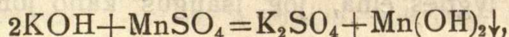
MANGANAS - Mn.

§ 306. *Metalinis manganas* ištirpsta acto rūgšty ir praskiestose mineralinėse rūgštyse. Visi mangano junginiai ištirpsta druskos rūgšty.

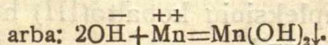
Manganas rodo didelio įvairumo savo valentingumo skaičiaus atžvilgiu: pasitaiko Mn(II), Mn(III), Mn(IV), Mn(VI), Mn(VII).

Divalenčio mangano - Mn(II) reakcijos.

§ 307. Šarmų veikimas.—Išskiria *baltą* mangano(II) hidroksidą - $Mn(OH)_2$:

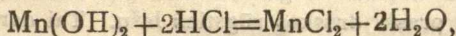


$$2KOH+MnSO_4=K_2SO_4+Mn(OH)_2\downarrow,$$

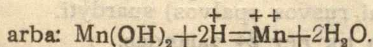


arba: $2\overset{-}{OH}+\overset{++}{Mn}=Mn(OH)_2\downarrow.$

Mangano(II) hidroksido - $Mn(OH)_2$ *savybės.*— (i) Pigiai ištirpsta rūgštyse:



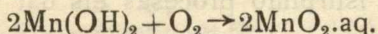
$$Mn(OH)_2+2HCl=MnCl_2+2H_2O,$$



arba: $Mn(OH)_2+2\overset{+}{H}=\overset{++}{Mn}+2H_2O.$

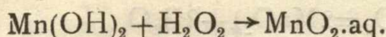
*) Reakcija yra labai jautri.

(i) Ore pabūvęs, po truputį įgauna r u d o s spalvos del pasidarančių 2 - mangano 3 - oksido (Mn_2O_3) ir mangano 2 - oksido (MnO_2) hidratų; taip, antai:



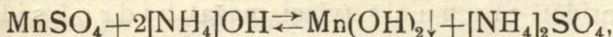
$$2Mn(OH)_2 + O_2 \rightarrow 2MnO_2.aq.$$

P a s t a b a. — Kalbamoji oksidacijos reakcija įvyksta daug greičiau palaido chloro - Cl_2, palaido bromo - Br_2, natrio peroksido - Na_2O_2, hidroperoksido - H_2O_2 ir kitų oksidatorių poveikiu, taip, antai:

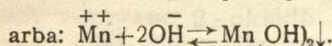


$$Mn(OH)_2 + H_2O_2 \rightarrow MnO_2.aq.$$

§ 308. Amoniako veikimas. — Amoniakas išskiria nuosėdomis*) t i k d a l į v i s o m a n g a n o mangano hidroksido - $Mn(OH)_2$ pavidalu:



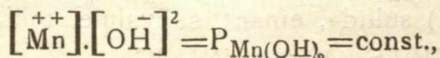
$$MnSO_4 + 2[NH_4]OH \rightleftarrows Mn(OH)_2\downarrow + [NH_4]_2SO_4,$$



arba: $\overset{++}{Mn} + 2\overset{-}{OH} \rightleftarrows Mn(OH)_2\downarrow.$

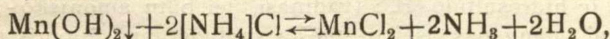
P a s t a b a. — (i) M a n g a n o (II) h i d r o k s i d o n u o s ė d o s p i g i a i i š t i r p s t a, a m o n i o d r u s k ų v e i k i a m o s. Ir iš tikrųjų.

a) Amonio druskos mažina hidroksilo jonų koncentraciją - $[\overset{-}{OH}]$ (žiūr. § 16); kalbamos koncentracijos jau nebeužteks mangano hidroksido tirpingumo sandaugai:

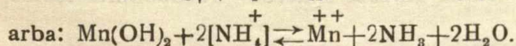


$$[\overset{++}{Mn}].[\overset{-}{OH}]^2 = P_{Mn(OH)_2} = const.,$$

pastoviai išlaikyti; ryšiumi su šiuo turės tirpti mangano hidroksido - $Mn(OH)_2$ nuosėdų, šiai sandaugai atstatyti. Taigi, čia vyks reakcija:

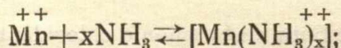


$$Mn(OH)_2\downarrow + 2[NH_4]Cl \rightleftarrows MnCl_2 + 2NH_3 + 2H_2O,$$



arba: $Mn(OH)_2 + 2[N\overset{+}{H_4}] \rightleftarrows \overset{++}{Mn} + 2NH_3 + 2H_2O.$

b) Manganas(II) turi tam tikrą (ne labai didelį) palinkimą sudaryti kompleksinius mangano poliamino jonus - $[\overset{++}{Mn(NH_3)_x}]$:



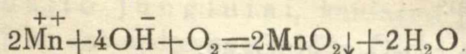
$$\overset{++}{Mn} + xNH_3 \rightleftarrows [\overset{++}{Mn(NH_3)_x}];$$

tos priežasties dėliai turės bent kiek pranykti mangano jonų - $\overset{++}{Mn}$ ir palaido amoniako molekulų - NH_3, o ryšiumi su šiuo

*) Kad nuosėdos tikrai būtų baltos spalvos, reikia, prieš pavekus amoniaku, pavirinti dirbamasis tirpalas, oro oksigenui pašalinti.

pusiausvira: $Mn(OH)_2 + 2[NH_4]^{+} \rightleftarrows Mn^{++} + 2NH_3 + 2H_2O$, dar daugiau nukryps viršutinio iešmėlio linkme; vadinasi, mangano hidroksido - $Mn(OH)_2$ nuosėdų ištirpimo procesas eis dar ryškiau.

(ii) Ištirpęs amonio druskų tirpaluose mangano(II) hidroksidas - $Mn(OH)_2$, ilgesnį laiką pabūvęs kontakte su oru, ruduoja, pasidarant $Mn_2O_3.aq.$, $MnO_2.aq.$ nuosėdoms. Taip, antai:



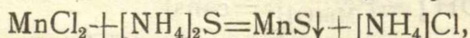
$$2\overset{++}{Mn} + 4\overset{-}{OH} + O_2 = 2MnO_2\downarrow + 2H_2O.$$

Reakcija gali vykti čia tik lėtai, kadangi hidroksilo jonų koncentracija - $[\overset{-}{OH}]$ kalbamomis sąlygomis yra labai maža.

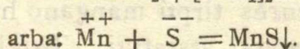
Norint nuslopinti anksčiau sakytąją oksidacijos reakciją, reikia pridėti truputis (visai maža) hidroksilamino - NH_2OH.

§ 309. Hidrosulfido - H_2S veikimas. — Silpnai parūgštintame tirpale (0,075-N HCl) visai nepadaro nuosėdų, o neutraliuose tik tuomet, kai mangano yra drauge su kitais metalais (Zn, Cu ir t. t.), ir tai visai menkai.

§ 310. Amonio sulfido veikimas. — Išskiria „mėsos spalvos" mangano(II) sulfidą, einant, sakysime, tokia schema:



$$MnCl_2 + [NH_4]_2S = MnS\downarrow + [NH_4]Cl,$$



arba: $\overset{++}{Mn} + \overset{--}{S} = MnS\downarrow$.

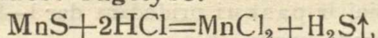
Pastaba.— (i) Jei dirbamame tirpale būtų amonio hidrosulfido - $[NH_4]HS$ ir hidrosulfido - H_2S (vadinasi, jei būtų amoniako - NH_3 nepriteklius), tai manganas išeina „mėsos spalvos" nuosėdomis tokios, antai sudėties: $H_2Mn_3S_4$.

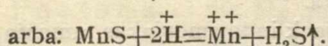
(ii) Jei dirbamame tirpale būtų daug palaido amoniako ir nusodinimo operacija būtų vedama virimo temperatūroj, tai manganas išsiskiria „mėsos spalvos" nuosėdomis tokios sudėties: $[NH_4]HMn_3S_4$. Kalbamosios nuosėdos, pabūvusios kurį laiką dirbamame skystime, patampa žalios.

(iii) Jei dirbamame tirpale būtų maža amonio chlorido, bet, podraug su amonio sulfidu - $[NH_4]_2S$, daug konc. amoniako, ir jei nusodinimo operacija būtų vedama virimo temperatūroj, tai manganas iš karto išeina žalios spalvos nuosėdomis tokios sudėties: MnS. Šios nuosėdos lengvai duodasi filtruojamos ir plaunamos.

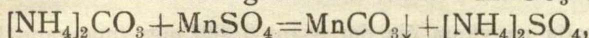
(iv) Jei dirbamame tirpale būtų labai daug amonio chlorido-$[NH_4]Cl$, mangano sulfido nuosėdų visai nepasidaro.

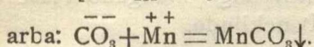
N u o s ė d ų t i r p i n g u m a s. — Ištirpsta acto rūgšty *) ir mineralinėse rūgštyse:


$$MnS+2HCl=MnCl_2+H_2S\uparrow,$$

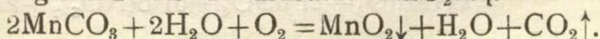

arba: $MnS+2\overset{+}{H}=\overset{++}{Mn}+H_2S\uparrow$.

§ **311. Šarmingų metalų ir amonio karbonatų veikimas.** — Išskiria baltas mangano karbonato - $MnCO_3$ nuosėdas:

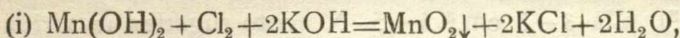

$$[NH_4]_2CO_3+MnSO_4=MnCO_3\downarrow+[NH_4]_2SO_4,$$

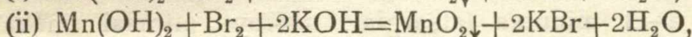

arba: $\overset{--}{CO_3}+\overset{++}{Mn}=MnCO_3\downarrow$.

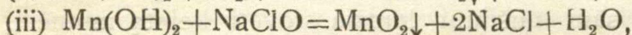
N u o s ė d ų s a v y b ė s. — Paprastoj temperatūroj nesiduoda vandens hidrolizuojamos (skirtumas tarp mangano iš vieno šono ir aliuminio, geležies(III), chromo(III), cinko iš kito šono). Virimo temperatūroj, orui prieinant, mangano karbonatas-$MnCO_3$ duodasi po truputį ardomas, pasidarant rusvai juodos spalvos mangano 2-oksido hidratui - MnO_2.aq:

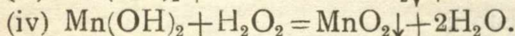

$$2MnCO_3+2H_2O+O_2=MnO_2\downarrow+H_2O+CO_2\uparrow.$$

§ **312. Oksidatorių veikimas šarmingame tarpe.** — Tuojau išskiria rusvas nuosėdas**) (MnO_2.aq.,Mn_2O_3.aq.); taip antai:


(i) $Mn(OH)_2+Cl_2+2KOH=MnO_2\downarrow+2KCl+2H_2O$,


(ii) $Mn(OH)_2+Br_2+2KOH=MnO_2\downarrow+2KBr+2H_2O$,


(iii) $Mn(OH)_2+NaClO=MnO_2\downarrow+2NaCl+H_2O$,


(iv) $Mn(OH)_2+H_2O_2=MnO_2\downarrow+2H_2O$.

P a s t a b a. — Oro oksigenas taip pat oksiduoja manganą (II) šarmingame tarpe iki MnO_2.aq., Mn_2O_3.aq., tik toji reakcija vyksta iš lėto.

N u o s ė d ų s a v y b ė s. — Netirpsta grynoj (be NO_2) konc. azoto rūgšty, ištirpsta druskos rūgšty.

Ką tik pasidarę šarmingame tarpe mangano oksidacijos produktai šiek tiek tirpsta vandeny ir yra daugiau aktingi — oksiduoja benzidiną iki mėlynos spalvos junginio (žiūr. § 207). Pavirinti ar pabūvę bent kiek ilgesnį laiką kalbamieji mangano oksidacijos produktai pavirsta visai netirpia (vandeny) ir mažiau aktinga substancija.

§ **313. Sidabro junginių veikimas šarmingame tarpe.** — Sidabro junginiai šarmingame tarpe taip pat oksiduoja manganą(II).

*) Jei kartu su MnS nebūtų ir ZnS.

**) Šarmingame tarpe, t. y. veikiant NaOH, KOH, (dalinai NH_3), Na_2CO_3, K_2CO_3 ir t. t., irgi pasidaro nuosėdų ($Mn(OH)_2$, $MnCO_3$, tačiau nuosėdos (bent iš pradžių) bus baltos spalvos (žiūr. § 307).

(i) Suleidžiant labai praskiesto ir neutralaus mangano(II) druskos tirpalo 20 — 25 cm.[3] (pilną mėgintuvėlį) su 1 lašu konc. sidabro nitrato-$AgNO_3$ tirpalo, suplakant mišinį ir paskui pridedant dar 1—2 lašu konc. amoniako tirpalo, atsiranda juoda spalva.

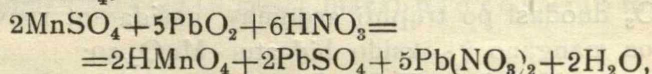
Reakcija yra labai jautri, tačiau jai kliudo amoniakas, amonio druskos, geležis(II) ir didesnieji kobalto bei nikelio kiekiai.

(ii) Uždėjus ant filtruojamojo popierio mangano druskos tirpalo 1 lašą ir paskui lašą amoniakalinio sidabro tirpalo*), atsiranda juoda dėmė**).

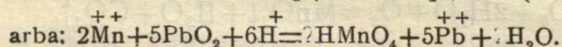
Reakcija pavyksta čia, dar esant 0,0007 mgr. mangano 1 laše. Chromas, kobaltas, nikelis, švinas, geležis(III) nekliudo.

§ 314. Reakcija su švino 2-oksido - PbO_2 ir azoto rūgštimi.

— Švino 2-oksidas - PbO_2 ir azoto rūgštis paverčia mangano(II) junginius raudonai violetinės spalvos permangano rūgštimi - $HMnO_4$:



$$2MnSO_4+5PbO_2+6HNO_3=$$
$$=2HMnO_4+2PbSO_4+5Pb(NO_3)_2+2H_2O,$$



arba: $2\overset{++}{Mn}+5PbO_2+6\overset{+}{H}=2HMnO_4+5\overset{++}{Pb}+2H_2O.$

R e a k c i j o s a t l i k i m a s.— Deda į mėgintuvėlį nedaugiau, kaip 0,5 cm.[3] tiriamojo tirpalo, event. truputį sausos tiriamosios substancijos, paskui beria švino dioksido miltelių (0,5 cm.[3]), pila 3—5 cm.[3] 4—5 - N azoto rūgšties ir virina visą mišinį 2—3 minutes (atsargiai! mišinys stipriai tinška!)***) Pagaliau, visam mišiniui leidžia stovėti keletą minučių, kad nuosėdos gerai nusistotų.

E s a n t m a n g a n o, s k y s t i m a s (s k a i d r u s!) į g a u n a r a u d o n a i v i o l e t i n ę s p a l v ą.

R e a k c i j o s j a u t r u m a s.— Dar esant 0,02 mgr. mangano, reakcija yra ryški. Jei chromo ar geležies būtų 600 kartų daugiau, kaip mangano, kalbamoji spalvos reakcija

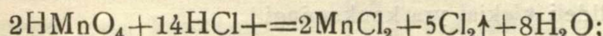
*) Reikalingas čia amoniakalinis sidabro tirpalas paruošiamas suleidžiant prisotintą sidabro nitrato - $AgNO_3$ tirpalą su konc. amoniaku iki ištirpstant nuosėdoms. Amoniako perteklius būtų labai kenksmingas.

**) Šildymas pakelia reakcijos jautrumą. Reikia tik turėti galvoj, kad sidabro amoniakalinis tirpalas gali veikti ir patį filtruojamąjį popierį, atsipalaiduojant juodos spalvos metaliniam sidabrui. Todel šildymą kontroliuoja lygiagrečiu bandymu: ant popierėlio deda vienoj vietoj tiriamojo tirpalo drauge su amoniakaliniu sidabro tirpalu, o kitoj vietoj tik amoniakalinio sidabro tirpalo ir sildo popierėlį tiek, kad neatsirastų juodos dėmės toj vietoj, kur yra gryno amoniakalinio sidabro tirpalo.

***) Mėgintuvėlis reikia laikyti, užmovus popierio juostelę.

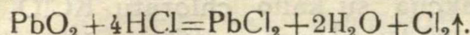
gali nepasisekti; nikelis taip pat šiek tiek užstoja permanganato spalvą.

P a s t a b a. — (i) Jei tiriamoj substancijoj būtų chloridų, reakcija su švino 2-oksidu ir azoto rūgštimi gali nepasisekti: pasidaręs hidropermanganatas - $HMnO_4$ gali būti chloridų suardytas:



$$2HMnO_4+14HCl+=2MnCl_2+5Cl_2\uparrow+8H_2O;$$

be to, dalis švino 2-oksido bus redukuota:



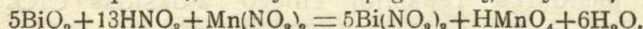
$$PbO_2+4HCl=PbCl_2+2H_2O+Cl_2\uparrow.$$

Tik l a b a i i l g a i virinant visą mišinį ir turint švino 2-oksido bei azoto rūgšties didelį perteklių, galima bus nuslopinti kenksmingas chloridų poveikis, (oksiduojant chloridus iki palaido chloro - Cl_2).

(ii) Vartojamas reakcijai švino 2-oksidas turi būti visai švarus—be mangano. Šis reagentas turi būti patikrintas paties praktikanto!

(iii) Reakciją užbaigus ir norint greičiau patirti, ar tikrai yra pasidarę permanganato, reikia dirbamasis mišinys filtruoti per asbesto filtrą, bet ne per popierinį, kadangi popierio substancija lengvai gali redukuoti hidropermanganatą - $HMnO_4$.

§ 315. **Bismuto 2-oksido - BiO_2 reakcija.** — Bismuto 2-oksidas - BiO_2 (taip pat natrio bismutatas - $NaBiO_3$) *) oksiduoja manganą(II) 4-N azoto rūgšties š a l t a m e tirpale iki hidropermanganato - $HMnO_4$ (ryškiai raudonai violetinės spalvos); reakcija eina pagal tokią, sakysime, schemą:

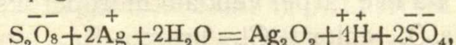


$$5BiO_2+13HNO_3+Mn(NO_3)_2=5Bi(NO_3)_3+HMnO_4+6H_2O.$$

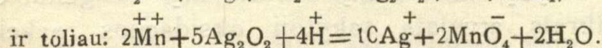
R e a k c i j o s j a u t r u m a s.— Dar esant 0,0005 mgr. mangano 5 $cm.^3$ azoto rūgštimi parūgštinto (iki 4—5-N HNO_3) tirpalo, atsiranda ryški spalva **).

P a s t a b a.— Chloridai turi būti pašalinti, suleidžiant dirbamąjį tirpalą su sidabro nitratu - $AgNO_3$ ir paskui nufiltruojant nuosėdas.

§ 316. **Persulfatų veikimas.** — Amonio persulfatas - $[NH_4]_2S_2O_8$, sidabro druskų esant, oksiduoja manganą(II) iki permanganato. Reakcija, tur būt, eina pagal schemas:



$$\overset{--}{S_2O_8}+2\overset{+}{Ag}+2H_2O=Ag_2O_2+4\overset{++}{H}+2\overset{--}{SO_4},$$



ir toliau: $$2\overset{++}{Mn}+5Ag_2O_2+4\overset{+}{H}=10\overset{+}{Ag}+2\overset{-}{MnO_4}+2H_2O.$$

---

*) Reagentas — „bismuto 2-oksidas“ yra įvairių bismuto oksidų mišinys. Jo vietoj galima vartoti ir natrio bismutatas.

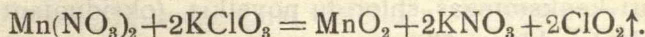
**) Reikia tik duoti gerai nusistoti bismuto 2-oksido - BiO_2 nuosėdoms. Reagento t. y. bismuto 2-oksido - BiO_2 reikia imti perteklius, nes mangano oksidacija gali sustoti ties mangano 2-oksidu - MnO_2.

Reakcijos atlikimas.— Suleidžia labai silpnai parūgštintą tiriamąjį tirpalą su 40% amonio persulfato - $[NH_4]_2S_2O_8$ tirpalu ir su mažu kiekiu (keletu lašų) 2% sidabro nitrato - $AgNO_3$, paskui lengvai šildo ir leidžia keletą minučių pastovėti.

Reakcijos jautrumas. — Dar 0,002 mgr. 1 $cm.^3$ tirpalo duoda ryškią raudonai violetinę spalvą.

Pastaba. — Chloridai turi būti pašalinti iš dirbamojo tirpalo. Rūgščių dideli kiekiai yra kenksmingi.

§ 317. Reakcija su kalio chloratu - $KClO_3$ ir konc. azoto rūgštimi. — Kalio chloratas - $KClO_3$ išskiria mangano tirpaluose konc. azoto rūgšty juodas mangano 2-oksido - MnO_2 nuosėdas:



$$Mn(NO_3)_2+2KClO_3 = MnO_2+2KNO_3+2ClO_2\uparrow.$$

Reakcijos atlikimas.— Tiriamąją substanciją garina su konc. azoto rūgštimi sausai, perkelia į kolbutę (su plačiu kaklu) drauge su 5 $cm.^3$ konc. azoto rūgšties; kolbutę deda į stiklinę su verdančiu vandeniu ir po truputį beria smulkių kalio chlorato - $KClO_3$ miltelių (0,3—0,2 $cm.^3$). 1 — 2 minutėms praslinkus, atsiranda juodų mangano 2 - oksido - MnO_2 nuosėdų.

Pastaba.— (i) Reakcija yra charakteringa ir gana jautri; ji tinka manganui atskirti nuo kitų grupės (III) metalų, reikalinga tik vengti sieros rūgšties ir reduktorių.

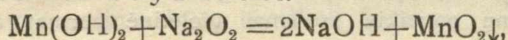
(ii) Negalima kaitinti dirbamojo mišinio tiesiog ant liepsnos: pasidaręs reakcijoj chloro 2-oksidas - ClO_2 smarkiai sprogsta.

Mangano 2-oksidas - MnO_2.

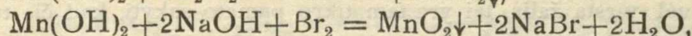
§ 318. Mangano 2-oksido - MnO_2 (mangano 2-oksido hidrato - $MnO_2.aq.$) pasidaro: (i) oksiduojant manganą(II), (ii) redukuojant manganą (VI) ir manganą (VII).

(i) Mangano (II) oksidacija iki mangano (IV) dažniausiai vykdoma šarmingame tarpe, veikiant hidroperoksidu - H_2O_2, natrio peroksidu - Na_2O_2, chloru - Cl_2, bromu - Br_2, oksigenu - O_2 ir t. t. Tam tikrais atvejais sakytoji oksidacijos reakcija įvyksta ir neutraliam tarpe, (sakysime, veikiant mangano(II) sulfatą - $MnSO_4$ kalio permanganatu - $KMnO_4$); pagaliau ji įvyksta kartais ir rūgščiame tarpe, (sakysime, veikiant mangano(II) nitratą - $Mn(NO_3)_2$ kalio chloratu - $KClO_3$ azoto rūgšties tirpale, arba veikiant mangano(II) druskas perchloro rūgštimi - $HClO_4$).

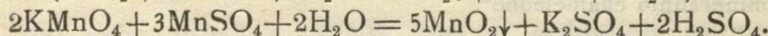
P a v y z d ž i a i:



$$Mn(OH)_2 + Na_2O_2 = 2NaOH + MnO_2\downarrow,$$



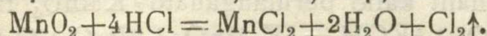
$$Mn(OH)_2 + 2NaOH + Br_2 = MnO_2\downarrow + 2NaBr + 2H_2O,$$



$$2KMnO_4 + 3MnSO_4 + 2H_2O = 5MnO_2\downarrow + K_2SO_4 + 2H_2SO_4.$$

(ii) Mangano(VI) ir mangano(VII) redukcija iki mangano(IV) vyksta šarmingame, neutraliame ir net silpnai rūgščiame tarpe (kai hidrogeno jonų koncentracija - $[\overset{+}{H}]$ yra permaža susidariusiems mangano oksidams ištirpinti). Reduktoriai būna čia įvairūs: H_2O_2, $(COOH)_2$, SO_2, geležies(II) druskos, nitritai, jodidai, alkoholiai ir t. t.

§ 319. M a n g a n o 2-o k s i d o - MnO_2 s a v y b ė s. — (i) Pigiai tirpsta konc. HCl, HBr; taip, antai:



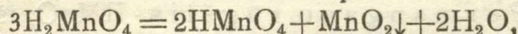
$$MnO_2 + 4HCl = MnCl_2 + 2H_2O + Cl_2\uparrow.$$

(ii) Netirpsta konc. azoto rūgšty, jei ji yra g r y n a (neturi NO_2).

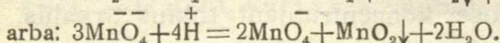
(iii) Turi oksidacijos galios organinių ir neorganinių junginių atžvilgiu.

Mangano rūgštis - H_2MnO_4 manganatai.

§ 320. Palaidos mangano rūgšties negauta, kadangi ji lengvai susiskaido net vandens tirpale:

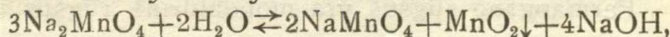


$$3H_2MnO_4 = 2HMnO_4 + MnO_2\downarrow + 2H_2O,$$

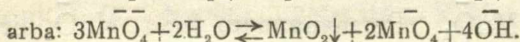


arba: $3\overset{--}{MnO_4} + 4\overset{+}{H} = 2\overset{-}{MnO_4} + MnO_2\downarrow + 2H_2O.$

Nepastovūs yra vandeniniuose tirpaluose ir metalų manganatai, tik susiskaidymas vyksta čia iš lėto:



$$3Na_2MnO_4 + 2H_2O \rightleftarrows 2NaMnO_4 + MnO_2\downarrow + 4NaOH,$$

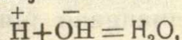


arba: $3\overset{--}{MnO_4} + 2H_2O \rightleftarrows MnO_2\downarrow + 2\overset{-}{MnO_4} + 4\overset{-}{OH}.$

P a s t a b a. — (i) Norint palaikyti manganato tirpalą, reikia pridėti šarmų (NaOH, KOH): hidroksilo jonų - $\overset{-}{OH}$ perteklius privers sakytąją reakciją eiti apatinio iešmėlio kryptimi. Antra vertus, įvedant hidrogeno jonų - $\overset{+}{H}$, galima bus nukreipti reakcija viršutinio iešmėlio kryptimi, vadinasi visai suardyti manganatas *); praktikoj tai galima atlikti, veikiant acto rūgštimi, anglies 2-oksidu - CO_2 ir t. t.

---

*) Savaime suprantama, kad hidrogeno jonai - $\overset{+}{H}$ tuojau asociuosis su hidroksilo jonais - $\overset{-}{OH}$:



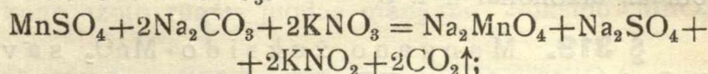
$$\overset{+}{H} + \overset{-}{OH} = H_2O,$$

o sumažėjus hidroksilo jonų koncentracijai - $[\overset{-}{OH}]$, nebus progos reakcijai vykti apatinio iešmėlio kryptimi; kitaip sakant, tokiomis sąlygomis neturėsime jau apverčiamosios reakcijos manganatui susidaryti).

(ii) Kadangi manganato tirpalo spalva rūgščių paveikiu virsta raudonai violetine, o šarmų poveikiu raudonai violetinė (permanganato) spalva vėl virsta žalia, tai yra tam tikro pamato sakyti, kad čia turima „mineralinio chameleono".

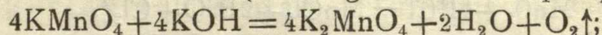
§ 321. Iš to, kas anksčiau pasakyta, eina, kad manganato pasidaro šarmingame tarpe, oksiduojant manganą(II), manganą(III) ar, pagaliau, manganą(IV), arba redukuojant manganą(VII) ($KMnO_4$). Ir iš tikrųjų, m a n g a n a t o p a s i d a r o:

(i) l y d a n t m a n g a n o(II) j u n g i n i u s s u s o d a - Na_2CO_3 i r s a l i e t r a - KNO_3:



$$MnSO_4+2Na_2CO_3+2KNO_3 = Na_2MnO_4+Na_2SO_4+ +2KNO_2+2CO_2\uparrow;$$

(ii) pašarminant kalio permanganato - $KMnO_4$ tirpalus:



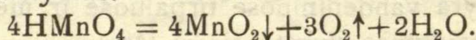
$$4KMnO_4+4KOH = 4K_2MnO_4+2H_2O+O_2\uparrow;$$

(iii) veikiant natrio peroksidu - Na_2O_2 labai koncentruotų natrio šarmų - NaOH ir mangano 2-oksido - MnO_2 (naujai pagaminto) mišinį.

P a s t a b a.— Manganato reakcijos su reduktoriais vyksta panašiu būdu, kaip ir su permanganatais.

Permangano rūgštis - $HMnO_4$, permanganatai.

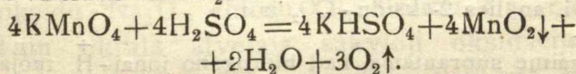
§ 322. P e r m a n g a n o r ū g š t i s - $HMnO_4$ išsilaiko tik praskiestuose tirpaluose; koncentruojant tokius tirpalus, įvyksto susiskaidymas:



$$4HMnO_4 = 4MnO_2\downarrow+3O_2\uparrow+2H_2O.$$

Permangano rūgštis yra monohidrinė rūgštis ir susiskaido į jonus $\overset{+}{H}$ ir MnO_4^{-}. Permanganatų jonų - MnO_4^{-} tirpalas turi raudonai violetinę spalvą (skirtumas tarp MnO_4^{-} ir $MnO_4^{=}$).

§ 323. **Rūgščių veikimas.**— (i) Virinant kalio permanganatą - $KMnO_4$ su prask. sieros rūgštimi - H_2SO_4, išsiskiria mangano 2-oksidas - MnO_2:



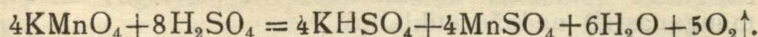
$$4KMnO_4+4H_2SO_4 = 4KHSO_4+4MnO_2\downarrow+ +2H_2O+3O_2\uparrow.$$

(ii) Konc. sieros rūgštis smarkiai veikia permanganatus, iš pradžių atsirandant sprogstantiems mangano junginiams*),

*) (a) $KMnO_4+H_2SO_4=Mn_2O_7+K_2SO_4+H_2O$,

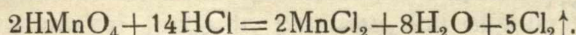
(b) $2KMnO_4+2H_2SO_4=(MnO_3)_2SO_4+K_2SO_4+2H_2O$.

o pagaliau pasidaro mangano(II) sulfato. Reakcijos galutinos išdavos galima būtų išreikšti lygtimi:



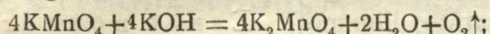
$$4KMnO_4+8H_2SO_4=4KHSO_4+4MnSO_4+6H_2O+5O_2\uparrow.$$

(iii) Konc. druskos rūgštis lengvai redukuoja permanganatus:



$$2HMnO_4+14HCl=2MnCl_2+8H_2O+5Cl_2\uparrow.$$

§ 324. Šarmų veikimas. — Praskiestieji šarmų tirpalai iš lėto suardo permanganatą:



$$4KMnO_4+4KOH=4K_2MnO_4+2H_2O+O_2\uparrow;$$

o koncentruotieji šarmų tirpalai veikia daug greičiau.

Pastaba. — Kalbamojoj reakcijoj raudonai violetinė permanganato spalva virsta žalia (del atsiradusio manganato).

§ 325. Reduktorių veikimas.

— (i) Gerai parūgštintame tarpe reduktoriai redukuoja manganą(VII) iki mangano(II):

a) $5H_2S+2HMnO_4+2H_2SO_4=2MnSO_4+5S\downarrow+8H_2O$,

b) $5H_2C_2O_4+2HMnO_4+2H_2SO_4=2MnSO_4+10CO_2\uparrow+8H_2O$,

c) $5H_2O_2+2HMnO_4+2H_2SO_4=2MnSO_4+5O_2\uparrow+8H_2O$,

d) $5HNO_2+2HMnO_4+2H_2SO_4=2MnSO_4+5HNO_3+3H_2O$,

e) $10FeSO_4+2HMnO_4+7H_2SO_4=2MnSO_4+$
$+5Fe_2(SO_4)_3+8H_2O$,

f) $6SO_2+2HMnO_4+2H_2O=2MnSO_4+2H_2SO_4+H_2S_2O_6$ *).

(ii) Gerai pašarmintame tarpe reduktoriai redukuoja manganą(VII) iki mangano(VI):

a) $2KMnO_4+H_2O_2+2KOH=2K_2MnO_4+O_2\uparrow+2H_2O$,

b) $2KMnO_4+Na_2SO_3+2NaOH=K_2MnO_4+Na_2MnO_4+$
$+Na_2SO_4+H_2O$.

(iii) Neutraliame ir silpnai parūgštintame tarpe reduktoriai redukuoja manganą(VII) iki mangano(IV) - MnO_2; mangano(IV) gali pasidaryti ir šarmingame tarpe, ypač jei reakcija bus vedama aukštoj temperatūroj.

§ 326. Sausos reakcijos.

— (i) Mangano junginiai suteikia fosforo ir borakso oksidacijos stikleliams violetinę spalvą (esant daug mangano atsiranda rusvai violetinė spalva). Re-

*) Santykis tarp pasidarančių sulfato-$\overline{SO_4}$ ir ditionato-$\overline{S_2O_6}$ (vadinasi, lygties koeficientai) pareina nuo koncentracijos bei temperatūros.

dukcijos stikleliai yra bespalviai (oksidacijos stiklelių spalva pareina nuo mangano(III), o pasidaręs redukcijos stikleliuose manganas(II) nedažo stiklelių).

(ii) Mangano junginiai, sulydyti su soda - Na_2CO_3 ir salietra - KNO_3, nudažo lydinį žaliai del pasidariusio manganato (žiūr. § 321).

Reakcijos atlikimas.— Mažą tiriamosios substancijos kiekį lydo su sodos*) ir salietros mišiniu (4 dalys sodos ir 1 dalis salietros) ant magnezijos lovyčio**) ir pagaliau dar gerai kaitina (karštoj liepsnoj). Esant nors ir pėdsakų mangano, lydinys nusidažo mėlynai žaliai.

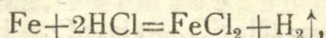
Pastaba.— i) Geležis ir chromas nekliudo reakcijai net ir tuomet, jei jų būtų 400 kartų daugiau, kaip mangano.

(ii) Pasidaręs lydinys ištirpsta vandeny; parūgštinant tokį tirpalą acto rūgštimi, išsiskiria rusvos mangano 2-oksido - MnO_2 nuosėdos.

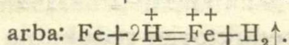
(iii) Permanganatai ($NaMnO_4$, $KMnO_4$), kaitinami kaitinamame vamzdely, atpalaiduoja oksigeną, o vamzdely lieka manganato (Na_2MnO_4, K_2MnO_4) ir mangano 2-oksido - MnO_2.

GELEŽIS - Fe.

§ 327. Metalinė geležis lengvai ištirpsta rūgštyse:



$$Fe+2HCl=FeCl_2+H_2\uparrow,$$



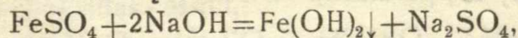
arba: $Fe+2\overset{+}{H}=\overset{++}{Fe}+H_2\uparrow$.

Analizy dažniausiai pasitaiko geležis divalentė - Fe(II) ir trivalentė - Fe(III). Chemijos savybių atžvilgiu geležis(II) kiek panaši į manganą(II), o geležis(III) — į aliuminį.

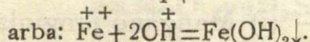
Divalentės geležies - Fe(II) junginiai dažnai, jau oro oksigeno veikiami, oksiduojasi.

Divalentės geležies - Fe(II) reakcijos.

§ 328. Šarmų veikimas.—Išskiria baltas nuosėdas***):



$$FeSO_4+2NaOH=Fe(OH)_2\downarrow+Na_2SO_4,$$



arba: $\overset{++}{Fe}+2\overset{+}{OH}=Fe(OH)_2\downarrow$.

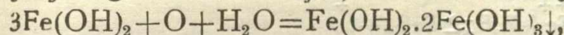
*) Reakcijai tinka tik visai gryna soda.

**) Galima pavartoti ir magnezijos lazdelė.

***) Kadangi sunku išvengti geležies(III) priemaišų, tai paprastai, veikiant šarmais geležies (II) tirpalus, nuosėdos iš karto jau yra nešvariai žalios spalvos.

G e l e ž i e s (II) h i d r o k s i d o s a v y b ė s — (i) Lengvai ištirpsta rūgštyse, tirpsta amonio chloride, netirpsta amoniake.

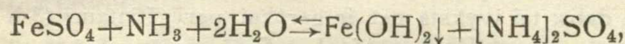
(ii) Geležies(II) hidroksido nuosėdos, oro oksigeno veikiamos, greitai keičia savo spalvą: iš pradžių nuosėdos įgauna žalią spalvą, paskui juodą ir, pagaliau, kai oksidacijos procesas pasiekęs yra galutinos stadijos, raudonai rusvą spalvą:



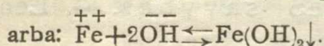
$$3Fe(OH)_2+O+H_2O=Fe(OH)_2.2Fe(OH)_3\downarrow,$$

ir pagaliau: $2\,(Fe(OH)_2.2Fe(OH)_2)+O+H_2O=6Fe(OH)_3\downarrow$.

§ 329. Amoniako veikimas. — Išskiria geležies(II) hidroksidą, nors ir netobulai:

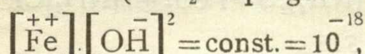


$$FeSO_4+NH_3+2H_2O\rightleftarrows Fe(OH)_2\downarrow+[NH_4]_2SO_4,$$



arba: $\overset{++}{Fe}+2\overset{-}{OH}\rightleftarrows Fe(OH)_2\downarrow$.

Reakcija nevyksta iki galo, kadangi amonio hidroksido - $[NH_4]OH$ patiekiamųjų hidroksilo jonų - $\overset{-}{OH}$ ne visai užtenka geležies(II) hidroksido - $Fe(OH)_2$ tirpingumo sandaugai:

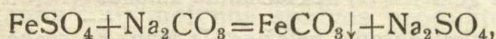


$$[\overset{++}{Fe}].[\overset{-}{OH}]^2=const.=10^{-18},$$

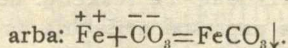
pastoviai išlaikyti.

Pastaba.— Jei hidroksilų jonų koncentracija - $[\overset{-}{OH}]$ būtų dar sumažinta, pridedant dar amonio druskų, tai geležies(II) hidroksido nuosėdos gali visai pranykti. Tačiau toksai tirpalas ore ilganiui susidrumsčia, kadangi pasidaro geležies(III) hidroksido, kuris jau labai blogai tetirpsta.

§ 330. Š a r m i n g ų m e t a l ų k a r b o n a t ų (Na_2CO_3, K_2CO_3) v e i k i m a s.— Išskiria baltas nuosėdas:



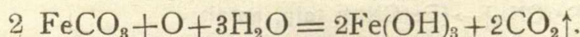
$$FeSO_4+Na_2CO_3=FeCO_3\downarrow+Na_2SO_4,$$



arba: $\overset{++}{Fe}+\overset{--}{CO_3}=FeCO_3\downarrow$.

G e l e ž i e s(II) k a r b o n a t o - $FeCO_3$ s a v y b ė s. — (i) Lengvai tirpsta rūgštyse*).

(ii) Jau oro oksigeno veikiamas, greitai oksiduojasi:



$$2\,FeCO_3+O+3H_2O=2Fe(OH)_3+2CO_2\uparrow.$$

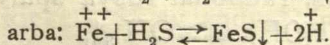
§ 331. **Amonio karbonato veikimas.** — Tik dalinai teišskiria nuosėdų, o esant drauge dar amonio chloridui-$[NH_4]Cl$, nuosėdų gali ir visai nepasidaryti.

*) Net anglies rūgštis (iš oro) šiek tiek tirpina geležies (II) karbonatą, pasidarant geležies hidrokarbonatui - $Fe(HCO_3)_2$.

§ 332. Hidrosulfido - H_2S veikimas.— Geležies(II) sulfido nuosėdų pasidaro, jei tirpale būtų amoniako, šarmų ar, pagaliau, didelių natrio acetato - $NaCH_3CO_2$ kiekių*); o parūgštintame mineraline rūgštimi (0,075-N HCl) ar acto rūgštimi (6-N CH_3CO_2H) tirpale geležies(II) sulfido nuosėdų visai nepasidaro. Taigi, reakcija:



$$FeCl_2+H_2S \rightleftarrows FeS\downarrow+2HCl,$$



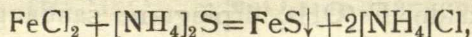
$$\text{arba: } \overset{++}{Fe}+H_2S \rightleftarrows FeS\downarrow+2\overset{+}{H}.$$

gali gerai vykti viršutinio iešmėlio kryptimi tik tuomet, kai bus pašalinami hidrogeno jonai - $\overset{+}{H}$.

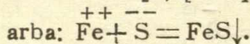
Pastaba.— Jei tirpale drauge su geležimi esti ir vario, tai, veikiant hidrosulfidu-H_2S, kartu su vario sulfidu-CuS eina nuosėdomis ir geležies dalis; tai įvyksta net ir gerokai parūgštintame (3-N HCl) tarpe.

Geležies(II) sulfido-FeS savybės. — Lengvai ištirpsta prask. mineralinėse rūgštyse.

§ 333. Amonio sulfido - $[NH_4]_2S$ veikimas. — Išskiria juodas nuosėdas:

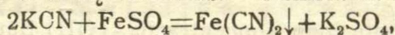


$$FeCl_2+[NH_4]_2S=FeS\downarrow+2[NH_4]Cl,$$

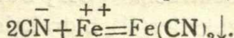


$$\text{arba: } \overset{++}{Fe}+\overset{--}{S}=FeS\downarrow.$$

§ 334. Cianidų veikimas.— Išskiria rausvas nuosėdas:

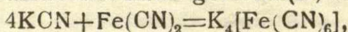


$$2KCN+FeSO_4=Fe(CN)_2\downarrow+K_2SO_4,$$

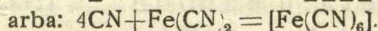


$$2\overset{-}{CN}+\overset{++}{Fe}=Fe(CN)_2\downarrow.$$

Geležies(II) cianido savybės. — Ištirpsta kalio cianido-KCN pertekliuj, susidarant kalio geležies(II) heksacianidui:



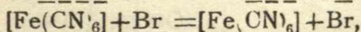
$$4KCN+Fe(CN)_2=K_4[Fe(CN)_6],$$



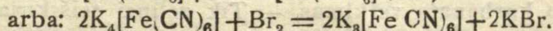
$$\text{arba: } 4\overset{-}{CN}+Fe(CN)_2=\overset{----}{[Fe(CN)_6]}.$$

(i) Kompleksinis geležies(II) heksacianido anionas - $\overset{----}{[Fe(CN)_6]}$ yra labai pastovus ir beveik visai nerodo geležies(II) jonų - $\overset{++}{Fe}$ reakcijų: nei šarmai, nei amoniakas, nei amonio sulfidas paprastai neišskiria nuosėdų kalio geležies(II) heksacianido tirpaluose.

(ii) Geležies(II) heksacianido anionas - $\overset{----}{[Fe(CN)_6]}$ duodasi koncentruotos azoto rūgšties, palaido chloro, palaido bromo ir kitų oksidatorių oksiduojamas - $\overset{----}{[Fe(CN)_6]}\rightarrow\overset{---}{[Fe(CN)_6]}$; taip, antai:



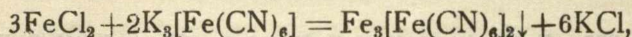
$$\overset{----}{[Fe(CN)_6]}+Br=\overset{---}{[Fe(CN)_6]}+\overset{-}{Br},$$



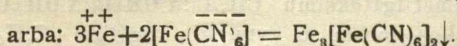
$$\text{arba: } 2K_4[Fe(CN)_6]+Br_2=2K_3[Fe(CN)_6]+2KBr.$$

*) Geležies(II) sulfido-FeS išskirti reikia daugiau natrio ar amonio acetato, negu nikelio sulfido-NiS, cinko sulfido-ZnS; taip, antai, esant amonio acetato ir acto rūgšties koncentracijų santykiui — 13:2, hidrosulfidas paprastoj temperatūroj menkai teišskiria geležies(II) sulfido nuosėdų.

§ 335. Turnbull'io mėlio reakcija.— Suleidžiant geležies(II) druskos tirpalą su kalio geležies(III) heksacianidu - $K_3[Fe(CN)_6]$, tuojau atsiranda mėlynų nuosėdų; reakcija galima būtų išreikšti tokia schema:



$$3FeCl_2+2K_3[Fe(CN)_6]=Fe_3[Fe(CN)_6]_2\downarrow+6KCl,$$



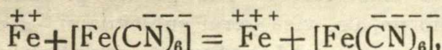
arba: $$3\overset{++}{Fe}+2[Fe(\overset{---}{CN)_6}]=Fe_3[Fe(CN)_6]_2\downarrow.$$

Reakcijos jautrumas. — Jau minimalūs geležies(II) kiekiai galima pažinti iš pasidarančių reakcijoj mėlynų nuosėdų ar bent iš mėlyno nudažymo.

Turnbull'io mėlio savybės. — Netirpsta rūgštyse, tačiau duodasi šarmų suardomas, išsiskiriant geležies(II) hidroksidui - $Fe(OH)_2$.

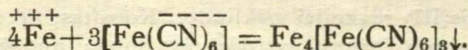
Pastaba. — Suleidžiant geležies(II) druską su kalio geležies(III) heksacianidu - $K_3[Fe(CN)_6]$, įvyksta gana paini reakcija.

Pirmiausia komplikacijų susidaro jau delto, kad geležies(II) druska bus kalio geležies(III) heksacianido - $[K_3Fe(CN)_6]$ oksiduojama:



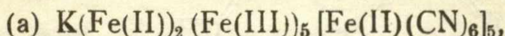
$$\overset{++}{Fe}+[Fe(\overset{---}{CN)_6}]=\overset{+++}{Fe}+[Fe(\overset{----}{CN)_6}],$$

o tokios reakcijos produktai dedasi iš naujo į reakciją, pasidarant ilgainiui Berlino mėliui:



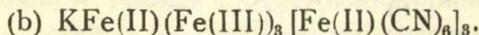
$$4\overset{+++}{Fe}+3[Fe(\overset{----}{CN)_6}]=Fe_4[Fe(CN)_6]_3\downarrow.$$

Antra vertus, Turnbull'io mėlio sudėtis būna įvairi destis kokios koncentracijos. Taigi, tiesą pasakius, tokio junginio, kurio sudėtis atatiktų formulą: $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$, čia ir nepasidaro; jo vietoj gauna kitų mėlynos spalvos produktų:



(a) $K(Fe(II))_2(Fe(III))_5[Fe(II)(CN)_6]_5$,

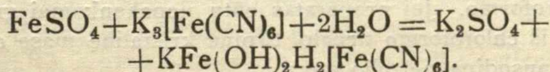
jei buvo geležies(II) druskos perteklius,



(b) $KFe(II)(Fe(III))_3[Fe(II)(CN)_6]_3$.

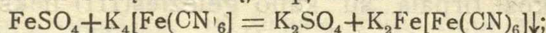
jei santykis tarp geležies(II) druskos ir reagento ($K_3[Fe(CN)_6]$) buvo 1,3 : 1;

(c) esant ekvivalentiniams geležies(II) druskos ir reagento ($K_3[Fe(CN)_6]$) kiekiams, atsiranda koloidalaus, vadinamojo tirpstančio Turnbull'io mėlio:



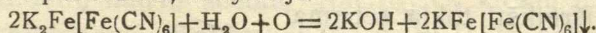
$$FeSO_4+K_3[Fe(CN)_6]+2H_2O=K_2SO_4+$$
$$+KFe(OH)_2H_2[Fe(CN)_6].$$

§ 336. **Kalio geležies(II) heksacianido - $K_4[Fe(CN)_6]$ veikimas.**— Iš pradžių atsiranda baltų nuosėdų; taip, antai:



$$FeSO_4+K_4[Fe(CN)_6] = K_2SO_4+K_2Fe[Fe(CN)_6]\downarrow;$$

nuosėdos, ore pabūvusios, mėlynuoja:



$$2K_2Fe[Fe(CN)_6]+H_2O+O = 2KOH+2KFe[Fe(CN)_6]\downarrow.$$

§ 337. **Reakcija su dimetilglioksimu - $CH_3.C(:N.OH).C(:N.OH).CH_3$.**— Suleidžiant geležies(II) druskos tirpalą su vynuogių rūgštimi - $C_4H_6O_6$ ir su alkoholiniu dimetiglioksimo tirpalu ir paskui pridedant amoniako perteklių, atsiranda intensinga raudona spalva. Ši spalva nėra tačiau pastovi: dirbamam mišiniui pastovėjus ore, geležis(II) virsta geležimi(III), ir ryšiumi su šiuo spalva išnyksta.

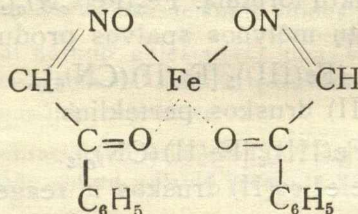
Reakcijos jautrumas.— Jau minimalūs geležies(II) kiekiai duodasi įmatomi šioj reakcijoj. Geležis(III) duoda čia nuo rusvai geltono iki geltonai raudono nudažymo, o nikelis — šviesiai raudono *).

Pastaba. — Geležies(II) reakcijos su dimetilglioksimu išdavos gali suklaidinti, kai reikia identifikuoti nikelis reakcijoj su dimetilglioksimu - (žiūr. § 288); todel, kylant del nikelio abejonių, tenka oksiduoti geležis(II), sakysime, suplakant visą mišinį taip, kad prieitų daugiau oro oksigeno.

§ 338 **Reakcija su izonitrozo-acetofenonu - $C_6H_5COCH{:}NOH$.** — Suleidžia praskiestą neutralų geležies(II) druskos tirpalą su 1 $cm.^3$ izonitrozo-acetofenono tirpalo chloroforme **) ir paskui prideda po truputį 0,01-N natrio hidrofosfato tirpalo, visa gerai suplakdami. Nuo pasidariusio geležies(II) junginio chloroformo sluoksnis nusidažo mėlynai, o vandeninis sluoksnis lieka bespalvis.

Reakcijos jautrumas. — Dar esant 0,03 mgr. geležies(II) reakcija yra ryški. Geležis(III) reakcijai nekliudo. Kobaltas, nikelis, manganas, varis, cinkas, kadmis, švinas, gyvsidabris duoda nudažymą, tačiau tai neužstoja geležies(II) spalvos, jei sakytųjų metalų būtų maža.

Reakcijos mechanizmas. — Geležis(II) sudaro su izonitrozoacetofenonu „vidujinę“ kompleksinę druską:



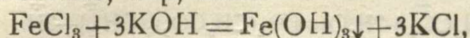
*) Reakcijoje su dimetilglioksimu geležies(II) ryškiai raudona spalva gali būti pažinta ir esant šviesiai raudonai nikelio spalvai.

**) Tirpalui paruošti tirpina gryno 1,49 gr. izonitrozo-acetofenono 100 $cm.^3$ chloroformo. Jei preparatas būtų nepakankamai grynas, iškristalizuoja jo iš chloroformo tirpalo, tirpina kristalinę masę chloroforme, o paskui vėl nusodina petrolio eteru.

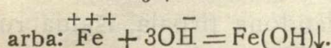
§ **339.** Oksidatorių veikimas.— Azoto rūgštis - HNO_3, palaidi halogenai - Cl_2, Br_2, kalio chloratas - $KClO_3$, natrio peroksidas - H_2O_2, kalio permanganatas - $KMnO_4$, oro oksigenas - O_2 ir kiti oksidatoriai veikiai paverčia geležį(II) geležimi(III).

Trivalentės geležies - Fe(III) reakcijos.

§ **340.** Šarmų ir amoniako veikimas.—Išskiria rusvas amorfes nuosėdas; taip, antai:



$$FeCl_3 + 3KOH = Fe(OH)_3\downarrow + 3KCl,$$

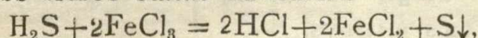


arba: $\overset{+++}{Fe} + 3\overset{-}{OH} = Fe(OH)_3\downarrow$.

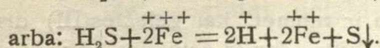
Pastaba. — Amonio chloridas nesulaiko čia nusodinimo proceso (skirtumas tarp geležies(III) ir geležies(II)).

Geležies(III) hidroksido savybės. — Labai blogai tetirpsta vandeny (20°C 1 litre ištirpsta 0,15 mgr. $Fe(OH)_3$), pigiai ištirpsta rūgštyse.

§ **341.** Hidrosulfido - H_2S veikimas.— Iš pradžių išskiria palaidos sieros baltas nuosėdas:



$$H_2S + 2FeCl_3 = 2HCl + 2FeCl_2 + S\downarrow,$$

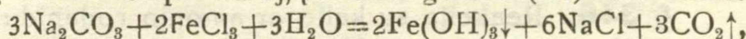


arba: $H_2S + 2\overset{+++}{Fe} = 2\overset{+}{H} + 2\overset{++}{Fe} + S\downarrow$.

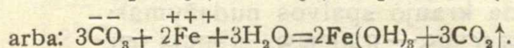
O pasidariusi geležis(II), hidrosulfido toliau veikiama, gerai eina nuosėdomis tik tuomet, jei tirpale būtų amoniako, šarmų ar, pagaliau, daug natrio (amonio) acetato (žiūr. § 332).

§ **342.** Amonio sulfido veikimas. — Išskiria juodas nuosėdas — geležies(III) sulfido - Fe_2S_3, geležies(II) sulfido - FeS ir palaidos sieros - S mišinį.

§ **343.** Šarmingų metalų karbonatų (Na_2CO_3, K_2CO_3) veikimas.— Išskiria rusvas oksikarbonatų nuosėdas. Atliekant reakciją virimo temperatūroj, pasidaro geležies(III) hidroksido:

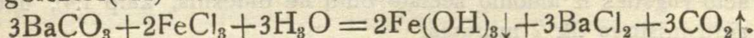


$$3Na_2CO_3 + 2FeCl_3 + 3H_2O = 2Fe(OH)_3\downarrow + 6NaCl + 3CO_2\uparrow,$$



arba: $3\overset{--}{CO_3} + 2\overset{+++}{Fe} + 3H_2O = 2Fe(OH)_3 + 3CO_2\uparrow$.

§ **344.** Bario karbonato - $BaCO_3$ veikimas.— Suplaktas su vandeniu kietas bario karbonatas - $BaCO_3$ visai išskiria rusvas geležies(III) hidroksido nuosėdas:

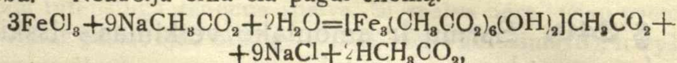


$$3BaCO_3 + 2FeCl_3 + 3H_2O = 2Fe(OH)_3\downarrow + 3BaCl_2 + 3CO_2\uparrow.$$

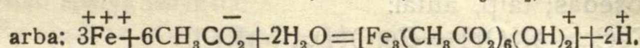
P a s t a b a.— Iš pradžių pasidaręs čia geležies(III) oksikarbonatas reakcijos sąlygomis tuojau hidrolizuojasi iki geležies(III) hidroksido.

§ 345. Natrio acetato veikimas.— Daro paprastoj temperatūroj tirpią t a m s i a i r a u d o n ą kompleksinę oksidruskę.

Pastaba.— Reakcija eina čia pagal chemą:



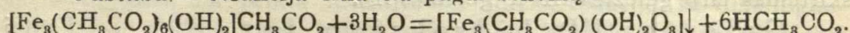
$$3FeCl_3+9NaCH_3CO_2+2H_2O=[Fe_3(CH_3CO_2)_6(OH)_2]CH_3CO_2+$$
$$+9NaCl+2HCH_3CO_2,$$



$$\text{arba: } 3\overset{+++}{Fe}+6CH_3\overset{-}{CO_2}+2H_2O=[Fe_3(CH_3CO_2)_6(OH)_2]\overset{+}{}+2\overset{+}{H}.$$

Š i l d a n t sakytąjį tamsiai raudoną tirpalą, išeina rusvos spalvos nuosėdos — tolesnio hidrolizio produktas.

Pastaba.— Reakcija eina čia pagal schemą:



$$[Fe_3(CH_3CO_2)_6(OH)_2]CH_3CO_2+3H_2O=[Fe_3(CH_3CO_2)(OH)_2O_3]\downarrow+6HCH_3CO_2.$$

Bet jei drauge su geležimi(III) būtų daug chromo(III), aliuminio, nusodinimas, nors ir būtų vedamas virimo temperatūroj, kartais būna netobulas.

Svarbu pažymėti, kad ataušinus visą mišinį, geležies(III) dalis vėl ištirps. Taigi, norint čia atskirti geležį, reikia filtruoti visai k a r š t a s mišinys.

Pastaba.— Nuosėdų pasidaro ir tuomet, kai geležies(III) druskos tirpale be natrio ar amonio acetato būtų dar ir acto rūgšties; nusodinimas tačiau ne visai pavyksta, jei acto rūgšties būtų iki 14 kartų daugiau, kaip, sakysime, amonio acetato, nors mišinys ir būtų ilgai virinamas*). Vadinasi, norint išskirti geležį(III) iš rūgštaus tirpalo, reikia prie esamojo rūgštaus (HCl, HNO_3, H_2SO_4) tirpalo pridėti amonio ar natrio acetato tiek, kad jo ne tik užtektų tokiai, antai, reakcijai:

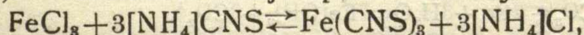


$$HCl+[NH_4]CH_3CO_2=[NH_4]Cl+HCH_3CO_2,$$

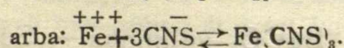
bet ir, kad jo kiek paliktų. Esant dar chromo ir aliuminio, tenka pavartoti daugiau amonio ir natrio acetato, o kartais pridėti be to ir amoniako.

Jei acto rūgšties būtų labai daug, tai geležis(III) arba visai neeina nuosėdomis, arba tos nuosėdos nesiduoda koaguliuojamos, bet sudaro tamsiai raudoną koloidalų tirpalą.

§ 346. Reakcija su kalio ar amonio rodanidu ($KCNS$, $[NH_4]CNS$).— Atsiranda kraujo spalvos nudažymas:



$$FeCl_3+3[NH_4]CNS\rightleftarrows Fe(CNS)_3+3[NH_4]Cl,$$



$$\text{arba: } \overset{+++}{Fe}+3\overset{-}{CNS}\rightleftarrows Fe(CNS)_3.$$

*) Jei acto rūgšties būtų kiek mažiau (jei, sakysime santykis tarp acto rūgšties ir amonio acetato būtų ne didesnis, kaip 1:4), užtenka virinti mišinys tik 2 minutes.

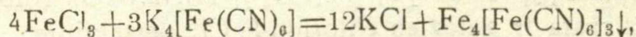
R e a k c i j o s j a u t r u m a s. — Reakcija yra nepaprastai jautri: geležies(III) pėdsakų, kurių yra paprastai vartuojamuose reagentuose (pavyzdžiui, rūgštyse), dažnai jau užtenka raudonam nudažymui padaryti. Ypač jautri yra ši reakcija, kai bus pavartotas reagento perteklius (t. y. aukštos koncentracijos) ir pasidaręs produktas suplaktas su eteru.

P a s t a b a. — (i) Nitritai rūgščiame tirpale (HCl, HNO_3, H_2SO_4, bet n e CH_3CO_2H) taip pat duoda su rodanidais ($KCNS$, $[NH_4]CNS$) tamsiai raudoną nudažymą, tačiau ši spalva pranyksta, suplakant mišinį su alkoholiu, ar virinant trumpą laiką ($Fe(CNS)_3$ spalva yra pastovesnė).

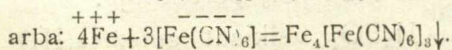
(ii) Esant tirpale konc. azoto rūgšties, reakcija su amonio rodanidu - $[NH_4]CNS$ reikia vesti šaltam skystime: karšta konc. azoto rūgštis ardo reagentą ($[NH_4]CNS$, $KCNS$), antra vertus, karšta konc. azoto rūgštis, veikdama reagentą, pati redukuojasi iki hidronitrito - HNO_2, kuris su likusia reagento dalimi duoda tamsiai raudoną nudažymą.

(iii) Tokios substancijos, kurios mažina geležies(III) kationų koncentraciją - $[\overset{+++}{Fe}]$, kaip, antai: fluoridai, arsenatai, fosfatai, boratai, acetatai, nelakios organinės rūgštys *) gaišina geležies(III) reakciją su rodanidais. Šią reakciją taip pat gaišina ir tokios substancijos, kurios mažina rodanidų jonų koncentraciją - $[\overline{CNS}]$; taip, antai, esant gyvsidabrio(II), reakcija pasiseka tik tąsyk, kai bus pridėtas didelis reagento perteklius, būtent, daugiau, negu tai reikalinga kompleksiniams gyvsidabrio(II) tetrarodanido jonams - $[Hg(\overline{CNS})_4]$ susidaryti.

§ **347.** Reakcija su kalio geležies(II) heksacianidu - $K_4[Fe(CN)_6]$. — Rūgščiame ar neutraliame tarpe išskiria mėlynas nuosėdas — Berlino mėlį:



$$4FeCl_3+3K_4[Fe(CN)_6]=12KCl+Fe_4[Fe(CN)_6]_3\downarrow,$$



arba: $4\overset{+++}{Fe}+3[\overset{----}{Fe(CN)_6}]=Fe_4[Fe(CN)_6]_3\downarrow$.

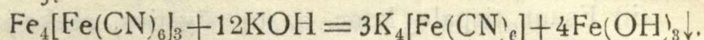
Labai praskiestame geležies(III) druskos tirpale atsiranda tik mėlyna spalva.

*) Sakytieji junginiai sudaro su geležimi(III) kompleksinius jonus, tokiu būdu čia pranyksta paprastieji geležies(III) jonai - $\overset{+++}{Fe}$. Kai kuriais atvejais, kai, sakysime, esti acetato, kompleksiniai geležies jonai galima suardyti, pridedant druskos rūgšties.

R e a k c i j o s j a u t r u m a s — Reakcija yra labai jautri, jei tik tirpale nebūtų labai daug amonio chlorido - $[NH_4]Cl$ ar druskos rūgšties; ji pasiseka dar esant 0,0026 mgr. geležies(III) 1 cm.³ tirpalo.

P a s t a b a.— (i) Jei dirbamame tirpale draug su geležimi(III) būtų dar vynuogių rūgšties, tai suleidžiant tokį tirpalą su amoniaku, o paskui su reagentu ($K_4[Fe(CN)_6]$), nuosėdų nepasidaro (skirtumas tarp geležies(III) ir mangano(II)).

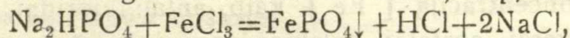
(ii) B e r l i n o m ė l i s netirpsta nei vandeny, nei praskiestose mineralinėse rūgštyse (rūgštymų rūgšty ištirpsta); šarmai ardo jį:



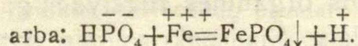
$$Fe_4[Fe(CN)_6]_3 + 12KOH = 3K_4[Fe(CN)_6] + 4Fe(OH)_3\downarrow.$$

(iii) B e r l i n o m ė l i o sudėtis būna įvairi destis kokios geležies(III) ir reagento koncentracijos; taip, antai, esant reagento pertekliui, pasidaro tirpus Berlino mėlis - $FeK[Fe(CN)_6]$ ir t. t.

§ **348.** Fosfatų veikimas. — Natrio hidrofosfatas - Na_2HPO_4 išskiria gelsvai baltas nuosėdas; taip, antai:



$$Na_2HPO_4 + FeCl_3 = FePO_4\downarrow + HCl + 2NaCl,$$



arba: $\overset{--}{HPO_4} + \overset{+++}{Fe} = FePO_4\downarrow + \overset{+}{H}.$

Nusodinimas įvyksta gerai tik tuomet, kai hidrogeno jonų koncentracija - $[\overset{+}{H}]$ bus sumažinta, pridedant, sakysime, natrio acetato.

N u o s ė d ų s a v y b ė s.— Gerai ištirpsta mineralinėse rūgštyse; šarmai paverčia geležies(III) fosfatą geležies(III) hidroksidu.

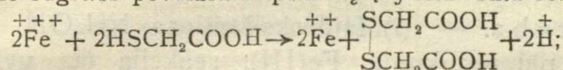
P a s t a b a.— (i) Jei nuosėdos būtų paveiktos amoniako pertekliumi, susidaro tirpūs kompleksiniai junginiai, kaip, antai: $[Fe(PO_4)_3]H_5Na.H_2O$, $[Fe(PO_4)_2]H_2Na.H_2O$. Nuosėdos taip pat ištirpsta ir geležies chlorido - $FeCl_3$ pertekliuje.

(ii) Fosforo rūgščiai - H_3PO_4 veikiant geležies(III) chloridą - $FeCl_3$, pasidaro bespalvio trihidro geležies monofosfato trichlorido - $[Fe(PO_4)Cl_3]H_3$.

§ **349. Pirofosfatų (difosfatų) - $Na_2H_2P_2O_7$ veikimas.**— Išskiria gelsvas $Fe_4(P_2O_7)_3 \cdot 9H_2O$ nuosėdas, kurios ištirpsta mineralinėse rūgštyse, amoniake, natrio fosfato (difosfato) pertekliuje, pasidarant tam tikrų kompleksų, kuriuose geležis jau nesiduoda pigiai pažįstama.

§ 350. **Reakcija su tioglikolio rūgštimi - $HSCH_2COOH$.** — Suleidžia 5 cm.³ silpnai rūgštaus geležies(II) ar geležies(III) tirpalo *) su 1 lašu tioglikolio rūgšties ir paskui su 0,5 cm.³ konc. amoniako. Jei geležies (divalentės ar trivalentės) buvo ne mažiau, kaip 0,001 mgr., tuojau atsiranda purpurinė, arba rožės, spalva.

Reakcijos mechanizmas. — Spalva, tur būt, pareina nuo susidarančio čia kompleksinio jono - $[Fe(SCH_2COO)_2]^{--}$. Šiame kompleksiniame jone geležis yra divalentė; jei tirpale buvo tik trivalentė geležis - Fe(III), tai tioglikolio rūgšties poveikiu iš pradžių įvyksta tokia reakcija:



$$2\overset{+++}{Fe} + 2HSCH_2COOH \rightarrow 2\overset{++}{Fe} + \begin{matrix} SCH_2COOH \\ | \\ SCH_2COOH \end{matrix} + 2\overset{+}{H};$$

o pasidaręs divalentės geležies jonas - $\overset{++}{Fe}$ jau gali toliau reaguoti su tioglikolio rūgštimi - $HSCH_2COOH$ ir sudaryti anksčiau sakytąjį kompleksinį $Fe(SCH_2COO)_2]^{--}$ joną.

Pastaba. — Reakcijai nekenkia kiti metalai, jei tik jų nebūtų labai daug, o šiaip kitos substancijos ne turi čia blogo poveikio.

§ 351. **Etero - $(C_2H_5)_2O$ veikimas.** — Gerai suplakant geležies(III) tirpalą 6-N druskos rūgšty su eteru, geležies(III) chloridas pereina į etero sluoksnį ir tokiu būdu gali būti atskirtas nuo likusios substancijos.

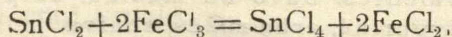
Kaip elgiasi metalai 6-N druskos rūgšties tirpale, kai tirpalas bus suplakamas su eteru, rodo žemiau dedamoji lentelė**).

Metalas.	Etero ekstraguoto metalo chlorido kiekis nuošimčiais.	Metalas.	Etero ekstraguoto metalo chlorido kiekis nuošimčiais.
Al	0	Fe(III)	99
Sb(III)	6	Fe(II)	0
Sb(V)	81	Pb	0
As(III)	68	Mn(II)	0
As(V)	2–4	Hg	<2
Bi	0	Ag	0
Cd	0	Sn(IV)	17
Cr(III)	0	Sn(II)	15–30
Co	0	Zn	0,2
Cu	<2	Ni	0
Au	95		

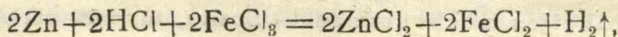
*) Geležies tirpale neturi būti oksidatorių.

**) Daviniai gauti įvairiomis sąlygomis ir todėl yra tik apytikriai.

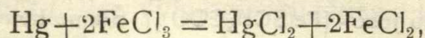
§ 352. Reduktorių veikimas. — Ištisa eilė redukorių - $SnCl_2$, SO_2, H_2S, metalai Zn, Al, Mg, Hg*) ir t. t. — redukuoja geležį(III) iki geležies(II). Pavyzdžiai:



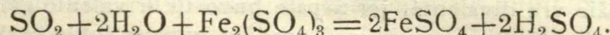
$$SnCl_2 + 2FeCl_3 = SnCl_4 + 2FeCl_2,$$



$$2Zn + 2HCl + 2FeCl_3 = 2ZnCl_2 + 2FeCl_2 + H_2\uparrow,$$

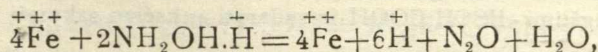


$$Hg + 2FeCl_3 = HgCl_2 + 2FeCl_2,$$



$$SO_2 + 2H_2O + Fe_2(SO_4)_3 = 2FeSO_4 + 2H_2SO_4.$$

P a s t a b a. — (i) Hidroksilaminas · NH_2OH rūgsčiame tarpe taip pat redukuoja Fe(III); reakcija čia vyksta pagal schemą:



$$4\overset{+++}{Fe} + 2NH_2OH.\overset{+}{H} = 4\overset{++}{Fe} + 6\overset{+}{H} + N_2O + H_2O,$$

tačiau iš pradžių pasidaro produktų tarpininkų. Redukcija čia neina iki galo, kadangi pasidarę reakcijoj geležies(II) jonai sulaiko reakciją. Druskos rūgštis ir pašalinės druskos gali taip pat nuslopinti sakytąją reakciją.

(ii) Šarmingame (amoniakaliniame) tarpe hidroksilaminas - NH_2OH veikia geležies(II) atžvilgiu kaip oksidatorius, pats pavirsdamas amoniaku; vadinasi, geležies(II) hidroksidas - $Fe(OH)_2$ duodasi čia hidroksilamino oksiduojamas iki geležies(III) hidroksido - $Fe(OH)_3$.

§ 353. Sausos reakcijos. — (i) Geležies junginiai nudažo karštą oksidacijos b o r a k s o stiklelį geltonai raudonai, o šaltas oksidacijos stiklelis yra geltonas iki bespalvio; b o r a k s o redukcijos stiklelis yra žalsvas. F o s f o r o d r u s k o s oksidacijos karštas stiklelis yra geltonai raudonas, o šaltas — rusvas; f o s f o r o d r u s k o s redukcijos karštas stiklelis yra geltonai raudonas, o šaltas — geltonai rusvas.

(ii) Geležies junginiai, kaitinami drauge su soda pučiamojo vamzdelio liepsnoj ar ant sodos anglies šipulėlio, duoda metalinės geležies žibučių. Žibučiai atskiriami nuo priemaišų, plaunant mišinį vandeniu. Metalas sunkiai lydosi ir yra paramagnetinis.

§ 354. S k i r t u m a s t a r p g e l e ž i e s (III) i r g e l e ž i e s (II).

---

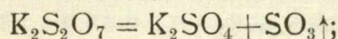
*) Reakcija su metaliniu gyvsidabriu eina, esant draug druskos rūgšties ir gerai suplakant karštą (60° - 80°C) mišinį 5 minutes.

Reagentas.	Geležis(II).	Geležis(III).
NH_3	Blogai teišskiria nešvariai baltas nuosėdas	Gerai išskiria rusvas nuosėdas.
$K_4Fe(CN)_6$	Baltos ar žalsvos nuosėdos.	Ryškiai mėlynos nuosedos.
$K_3Fe(CN)_6$	Ryškiai mėlynos nuosėdos.	Atsiranda rusva spalva.
CNS	Silpnai raudona spalva (nuo Fe(III) pėdsakų).	Ryškiai raudona spalva.
Dimetilglioksimas	Raudona spalva.	Raudonos spalvos neatsiranda.

§ **355.** **Netirpių geležies substancijų suardymas.** — (i) Geležies kai kurios rūdys ir kaitintas geležies(III) oksidas nesiduoda rūgščių tirpinami. Kalbamoms substancijoms paversti tirpiomis dažniausiai tenka vartoti lydymas su kalio disulfatu - $K_2S_2O_7$.

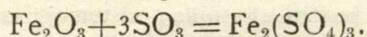
Lydymas su kalio disulfatu - $K_2S_2O_7$. — Kvarco tigly sulydo 3—5 gr. kalio disulfato - $K_2S_2O_7$, į tiglį deda po truputį dirbamosios substancijos, paskui tiglį uždengia ir kaitina ne mažiau, kaip 20 min., palaikydami visą laiką tiglio apatinę dalį tamsiai raudoną. Užbaigę kaitinimą, tiglį aušina, išima lydinį mentele ar peiliuku ir gerai sutrina jį piestelėj. Miltelius dabar veikia 10 cm.^{3} šalto vandens ilgą laiką, o liekanas paskui šildo ilgą laiką ant vandens pirties (§ 189 Fig. 10) drauge su konc. druskos rūgštimi, pridėdami reagento vis naujas porcijas; vandens ekstraktą ir druskos rūgšties tirpalą pagaliau sujungia.

R e a k c i j o s m e c h a n i z m a s. — Kalio disulfatas - $K_2S_2O_7$, kaitinamas, pameta sieros 3-oksidą - SO_3:



$$K_2S_2O_7 = K_2SO_4 + SO_3\uparrow;$$

aukštoj temperatūroj atsipalaiduojąs sieros 3 - oksidas yra ypač veiklus ir sklandžiai paverčia metalų oksidus tirpiais sulfatais:

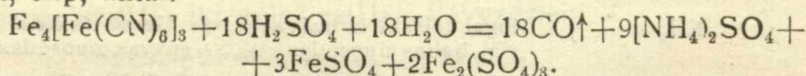


$$Fe_2O_3 + 3SO_3 = Fe_2(SO_4)_3.$$

P a s t a b a. — (i) Lydymo su kalio disulfatu - $K_2S_2O_7$ metodas tinka ir tuomet, kai esti ir kitų metalų netirpių oksidų (Cr_2O_3, Al_2O_3, TiO_2).

(ii) Kiti netirpūs geležies junginiai, būtent, kompleksiniai cianidai taip pat duodasi lengvai suardomi, kai bus lydomi su

kalio disulfatu - $K_2S_2O_7$. Kalbamieji jungioiai galima suardyti ir lengvesniu būdu, sakysime, garinant su konc. sieros rūgštimi; taip, antai:



$$Fe_4[Fe(CN)_6]_3+18H_2SO_4+18H_2O=18CO\uparrow+9[NH_4]_2SO_4+ +3FeSO_4+2Fe_2(SO_4)_3.$$

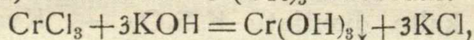
CHROMAS - Cr.

§ 356. Metalinis chromas sklandžiai ištirpsta prask. druskos rūgšty - HCl, prask. sieros rūgšty - H_2SO_4, bet neištirpsta azoto rūgšty.

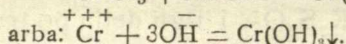
Analizy dažniausiai pasitaiko trivalentis chromas - Cr(III) ir heksavalentis - Cr(VI).

Trivalenčio chromo - Cr(III) reakcijos.

§ 357. Šarmų veikimas.— Išskiria p i l k a i ž a l i a s chromo(III) hidroksido - $Cr(OH)_3$ nuosėdas:

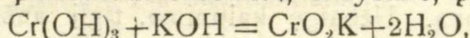


$$CrCl_3+3KOH=Cr(OH)_3\downarrow+3KCl,$$

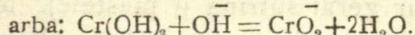


arba: $\overset{+++}{Cr}+3\overset{-}{OH}=Cr(OH)_3\downarrow$.

Chromo(III) hidroksido savybės.—(i) Sklandžiai ištirpsta šarmuose, pasidarant chromitu, sakysime, pagal tokią schemą:



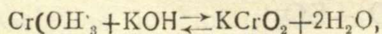
$$Cr(OH)_3+KOH=CrO_2K+2H_2O,$$



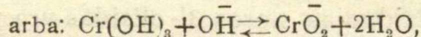
arba: $Cr(OH)_3+\overset{-}{OH}=\overset{-}{CrO_2}+2H_2O$.

V i r i n a n t tokius tirpalus i š s i s k i r i a vėl chromo(III) hidroksido n u o s ė d o s, kurios daugiau jau nebetirpsta šarmuose, nors ir koncentruotuose.

P a s t a b a. — Chromo(III) hidroksidų nuosėdų atsiradymas karštuose šarminguose chromitų tirpaluose pareina nuo chromo(III) hidroksido palinkimo „pasenti", t y. virsti tokia modifikacija, kuri jau yra netirpi. Taigi, šildant chromo(III) šarmingus tirpalus, tokioj, antai, sistemoj:



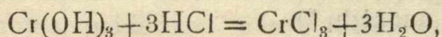
$$Cr(OH)_3+KOH\rightleftarrows KCrO_2+2H_2O,$$



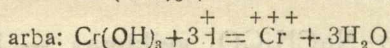
arba: $Cr(OH)_3+\overset{-}{OH}\rightleftarrows\overset{-}{CrO_2}+2H_2O$,

chromo(III) hidroksidas ims „senti" ir eiti į nuosėdas; išsiskyrus chromo(III) hidroksido nuosėdoms, pusiausvira mūsų sistemoj bus sutrukdyta ir jai atstatyti reakcija turės vykti apatinio iešmelio kryptimi. Bet ir naujai susidaręs iš chromito jonų - $\overset{-}{CrO_2}$ chromo(III) hidroksidas vėl greitai „pasens", vadinasi, išeis į nuosėdas; tos priežasties dėliai naujos chromito porcijos virs chromo(III) hidroksidu, kuris vėl „pasens" ir t. t.; suprantamas dalykas, kad, tokiu būdu, turės išnykti chromito jonai ir visas chromas(III) išeiti į nuosėdas.

(ii) Chromo(III) hidroksidas sklandžiai ištirpsta rūgštyse:

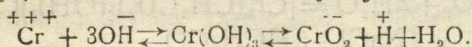


$$Cr(OH)_3 + 3HCl = CrCl_3 + 3H_2O,$$



arba: $Cr(OH)_3 + 3\overset{+}{H} = \overset{+++}{Cr} + 3H_2O$

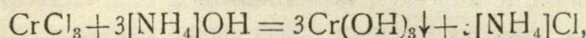
Pastaba. — Chromo(III) hidroksidas yra, tokiu būdu, amfoterinis junginys, ir elektrolitinė disociacija vyksta čia dvejopu būdu:



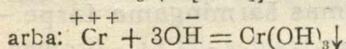
$$\overset{+++}{Cr} + 3\overset{-}{OH} \rightleftarrows Cr(OH)_3 \rightleftarrows \overset{--}{CrO_2} + \overset{+}{H} + H_2O.$$

Rūgštims veikiant, disociacija vyksta apatinio iešmelio kryptimi; vadinasi, susidaro chromo(III) kationų - $\overset{+++}{Cr}$; o šarmams veikiant, disociacija vyksta viršutinio iešmelio kryptimi; vadinasi, susidaro chromito anionų - $\overset{-}{CrO_2}$.

§ **358.** Amoniako veikimas. — Išskiria pilkai žalsvas amorfes chromo(III) hidroksido - $Cr(OH)_3$ nuosėdas:

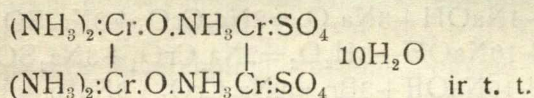


$$CrCl_3 + 3[NH_4]OH = 3Cr(OH)_3\downarrow + 3[NH_4]Cl,$$



arba: $\overset{+++}{Cr} + 3\overset{-}{OH} = Cr(OH)_3\downarrow$

Nuosėdos tirpsta rūgštyse, šarmuose; taip pat jos ištirpsta ir amoniako perteklíuje, susidarant kompleksinių chromo(III) poliamino druskų: $[Cr(NH_3)_6]Cl_3$, $[Cr(NH_3)_4H_2O.Cl]Cl_2$



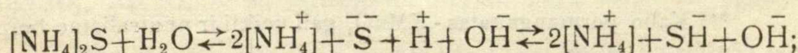
$$\begin{array}{l} (NH_3)_2{:}Cr.O.NH_3Cr{:}SO_4 \\ \quad\quad | \quad\quad\quad\quad | \quad\quad 10H_2O \\ (NH_3)_2{:}Cr.O.NH_3Cr{:}SO_4 \end{array}$$ ir t. t.

Virinant tokius amoniakalinius chromo(III) tirpalus, išeina į nuosėdas chromo(III) hidroksidas-$Cr(OH)_3$.

Pastaba. — Dar 0,5 mgr. chromo 105 cm.[3] tirpalo daro ryškių nuosėdų, kai pašarmintas amoniaku tirpalas bus virinamas keletą minučių.

§ **359.** Silpnų rūgščių (H_2S, H_2CO_3) druskų veikimas. — Sulfidai, karbonatai išskiria neutraliuose ir šarminguose tirpaluose chromo(III) hidroksido nuosėdas.

Reakcijos mechanizmas. — Amonio sulfido - $[NH_4]_2S$ (taip pat ir natrio karbonato - Na_2CO_3) vandeninis tirpalas patiekia tam tikrą koncentraciją hidroksilo jonų - $\overset{-}{OH}$, einant tokia schema:



$$[NH_4]_2S + H_2O \rightleftarrows 2[\overset{+}{NH_4}] + \overset{--}{S} + \overset{+}{H} + \overset{-}{OH} \rightleftarrows 2[\overset{+}{NH_4}] + \overset{-}{SH} + \overset{-}{OH};$$

o susidarę tokiu būdu hidroksilo jonai - $\overset{-}{OH}$ tuojau asociuosis

drauge su esamais chromo(III) jonais, gamindami chromo(III) hidroksido - $Cr(OH)_3$ nuosėdų *).

§ 360. Natrio acetato - $NaCH_3CO_2$ veikimas. — Daro tirpią kompleksinę druską, pastovią net virimo temperatūroj:

$$3CrCl_3+9NaCH_3CO_2+2H_2O=[Cr_3(CH_3CO_2)_6(OH)_2]CH_3CO_2+$$
$$+9NaCl+2HCH_3CO_2.$$

P a s t a b a. — Jei dirbamame tirpale nebūtų nei aliuminio, nei geležies(III), tai nuosėdų nepasidaro net ir virimo temperatūroj; bet, sakytų metalų esant drauge su chromu, susidaro maišytos kompleksinės druskos: $[FeCr_2(CH_3CO_2)_6(OH)_2]CH_3CO_2$, $[Fe_2Cr(CH_3CO_2)_6(OH)_2]CH_3CO_2$ ir t. t, kurios virimo temperatūroj susiskaido, ir tuomet gali eit į nuosėdas geležis, aliuminis, chromas. Ar nusodinimas bus tobulas, kitaip sakant, ar visas sakytų metalų kiekis išeis į nuosėdas, pareina nuo jų koncentracijų santykių ir nuo palaidos rūgšties kiekių.

§ 361. Oksidatorių veikimas šarmingame tarpe. — Natrio peroksidas - Na_2O_2, hidroperoksidas - H_2O_2, bromas - Br_2, chloras - Cl_2, gyvsidabrio(II) nitratas - $Hg(NO_3)_2$, sidabro nitratas - $AgNO_3$, kalio permanganatas - $KMnO_4$**) ir kiti oksiduoja chromą(III) iki chromo(VI); taip, antai:

(i) $Cr_2(SO_4)_3+4NaOH+3Na_2O_2=2Na_2CrO_4+3Na_2SO_4+2H_2O$,

(ii) $Cr_2(SO_4)_3+10NaOH+3H_2O_2=2Na_2CrO_4+3Na_2SO_4+8H_2O$,

(iii) $Cr_2(SO_4)_3+16NaOH+3Br_2=2Na_2CrO_4+6NaBr+3Na_2SO_4+$
$+8H_2O$,

(iv) $2Cr(NO_3)_3+16NaOH+3Hg(NO_3)_2=2Na_2CrO_4+12NaNO_3+$
$+3Hg\downarrow+8H_2O$.

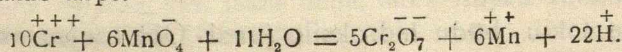
P a s t a b a — Chromui(III) oksiduoti analizio eigoj dažniausiai tenka naudotis natrio peroksidu - Na_2O_2. Šiam reikalui tiriamoji substancija, išgarinta porcelenos lėkštelėj beveik sausai, suleidžiama su 5 cm.^{3} praskiesto šarmų tirpalo ir aušinama; šaltą mišinį dabar perkelia į nikelio tiglį, patį tiglį įstato į šaltą vandenį ir į dirbamąjį mišinį deda sauso natrio peroksido

*) Kadangi chromo(III) hidroksido - $Cr(OH)_3$ tirpingumo sandauga:

$$[\overset{+++}{Cr}].[\overset{-}{OH}]^3=const=P_{Cr(OH)_3},$$

yra labai maža, tai minimalių hidroksilo jonų - $\overset{-}{OH}$ kiekių jau užtenka nuosėdoms susidaryti.

**) Kalio permanganatas - $KMnO_4$ gali veikti ir neutraliame bei silpnai rūgščiame tarpe:



$$10\overset{+++}{Cr}+6\overset{-}{MnO_4}+11H_2O=5\overset{--}{Cr_2O_7}+6\overset{++}{Mn}+22\overset{+}{H}.$$

mažomis porcijomis, gerai maišydami; pagaliau visą mišinį virina 5 minutes, pridėdami naujų vandens porcijų išgaravusio vieton.

Nėsant nikelio tiglio, visa operacija galima atlikti ir porcelenos lėkštelėj, reikia tačiau turėti galvoj, kad virinant (5 minutes) šarmingą tirpalą porcelenos lėkštelėj, į tirpalą pereina kiek (iki keleto miligramų) aliuminio ir silicio.*)

§ **362.** Oksidatorių veikimas rūgščiame tarpe. — Chromo (III) oksidacija gali vykti ir parūgštintame (azoto rūgštimi, sieros rūgštimi) tarpe, jei bus veikiama kalio permangatu - $KMnO_4$, švino 2-oksidu - PbO_2, mangano 2-oksidu - MnO_2, palaidais haloidais (Cl_2, Br_2)**), kalio chloratu - $KClO_3$***), persulfatu ($H_2S_2O_8$)****) ir t. t.; dalinai ji vyksta ir kalio perchlorato - $KClO_4$ poveikiu konc. azoto rūgšties tirpale.

Chromo rūgštis, chromatai.

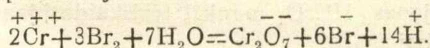
§ **363.** Bevandenės chromo rūgšties - H_2CrO_4, $H_2Cr_2O_7$, $H_2Cr_3O_{10}$ ir t. t. negauta: koncentruojant chromo rūgšties tirpalą, išeina į nuosėdas chromo 3-oksidas; taip, antai:

$$2H_2CrO_4 \rightleftarrows H_2Cr_2O_7 + H_2O \rightleftarrows 2CrO_3\downarrow + 2H_2O.$$

Toji reakcija yra apverčiamoji: chromo 3-oksido - CrO_3 vandeniniai tirpalai turi rūgščios reakcijos del pasidariusių hidrogeno jonų - $\overset{+}{H}$; kartu su šiuo pasidaro ir hidrochromato jonų - $HCr\overset{-}{O_4}$, chromato jonų - $Cr\overset{--}{O_4}$, dichromato jonų - $Cr_2\overset{--}{O_7}$.

*) Gryno nikelio tigl's sakytos operacijos sąlygomis mažai tesiduoda natrio peroksido - Na_2O_2 veikiamas. Pavyzdis: 2 cm.³ sauso natrio peroksido - Na_2O_2 tirpalas 20 cm.³ vandens buvo virinamas uždarytam nikelio tigly 10 minučių — į mišinį perėjo tik 0,02 mgr. nikelio.

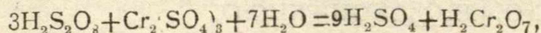
**) Palaidi haloidai rūgščiame tarpe veikia tuomet, kai dirbamame mišiny yra dar sidabro druskų ($AgNO_3$, Ag_2SO_4) ir kai reakcija vedama aukštoj temperatūroj:



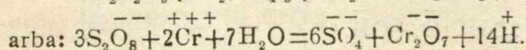
$$2\overset{+++}{Cr} + 3Br_2 + 7H_2O = Cr_2\overset{--}{O_7} + 6\overset{-}{Br} + 14\overset{+}{H}.$$

***) Kalio chloratas - $KClO_3$ veikia sklandžiai, kai reakcija vedama konc. azoto rūgšties tirpale aukštoj temperatūroj.

****) Reakcija vyksta labai sklandžiai, jei bus pridėta sidabro druskų ($AgNO_3$, Ag_2SO_4) ir jei dirbamame tirpale nėra haloididų (KCl, KBr, KJ:

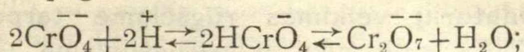


$$3H_2S_2O_8 + Cr_2(SO_4)_3 + 7H_2O = 9H_2SO_4 + H_2Cr_2O_7,$$



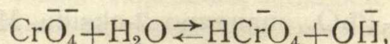
arba: $3S_2\overset{--}{O_8} + 2\overset{+++}{Cr} + 7H_2O = 6\overset{--}{SO_4} + Cr_2\overset{--}{O_7} + 14\overset{+}{H}.$

Chromatų būna arba paprastų (normalių) — kalio chromatas - K_2CrO_4, natrio chromatas - Na_2CrO_4 ir t. t., arba kondensuotų — $K_2Cr_2O_7$, $K_2Cr_3O_{10}$, $K_2Cr_{14}O_{13}$ ir t. t. Normalūs, arba paprastieji, chromatai, ištirpę vandeny, sudaro geltonos spalvos tirpalus, o kondensuotieji — raudonos spalvos tirpalus. Parūgštinant normalių chromatų tirpalus, geltona spalva pereina į raudoną; tai įvyksta pagal schemą:



$$2\overset{--}{CrO_4}+2\overset{+}{H}\rightleftarrows 2H\overset{-}{CrO_4}\rightleftarrows \overset{--}{Cr_2O_7}+H_2O;$$

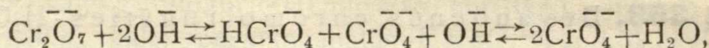
Reakcija gryno vandens poveikiu (hidrolizis) įvyksta šitaip:



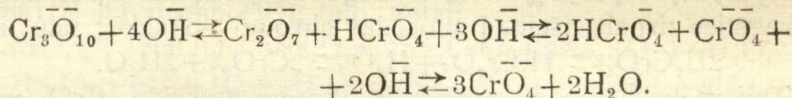
$$\overset{--}{CrO_4}+H_2O\rightleftarrows H\overset{-}{CrO_4}+O\overset{-}{H},$$

tokiu būdu normalių chromatų tirpalai turi šarmingos reakcijos*).

Antra vertus, pridedant šarmų prie raudonos spalvos hidrochromatų, dichromatų, trichromatų tirpalų, atsiranda geltona spalva:

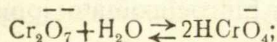


$$\overset{--}{Cr_2O_7}+2O\overset{-}{H}\rightleftarrows H\overset{-}{CrO_4}+\overset{--}{CrO_4}+O\overset{-}{H}\rightleftarrows 2\overset{--}{CrO_4}+H_2O,$$



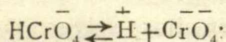
$$\overset{--}{Cr_3O_{10}}+4O\overset{-}{H}\rightleftarrows \overset{--}{Cr_2O_7}+H\overset{-}{CrO_4}+3O\overset{-}{H}\rightleftarrows 2H\overset{-}{CrO_4}+\overset{--}{CrO_4}+$$
$$+2O\overset{-}{H}\rightleftarrows 3\overset{--}{CrO_4}+2H_2O.$$

Spalvos pakeitimas (raudonos į geltoną) gali įvykti su dichromatais ir vandens pertekliaus poveikiu. Ir iš tikrųjų:



$$\overset{--}{Cr_2O_7}+H_2O\rightleftarrows 2H\overset{-}{CrO_4};$$

bet labai praskiestam tirpale hidrochromato jonai - $H\overset{-}{CrO_4}$ susiskaido toliau:



$$H\overset{-}{CrO_4}\rightleftarrows \overset{+}{H}+\overset{--}{CrO_4};$$

o pranykstant $\overset{--}{Cr_2O_7}$, $H\overset{-}{CrO_4}$ jonų, pranyksta ir tirpalo raudona spalva.

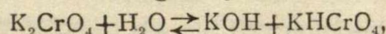
Raudona dichromatų spalva pranyksta ir natrio acetato - $NaCH_3CO_2$ poveikiu. Ir iš tikrųjų:

---

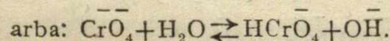
*) Hidrochromato jonas - $H\overset{-}{CrO_4}$ menkai tesiskaido į jonus, jo disociacijos konstanta yra labai maža:

$$\frac{[\overset{+}{H}]\cdot[\overset{--}{CrO_4}]}{|H\overset{-}{CrO_4}|}=6.10^{-7}\ (18^0\ C);$$

tos priežasties dėliai ir gali vykti hidrolizis pagal schemą:

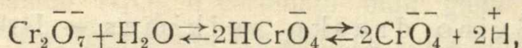


$$K_2CrO_4+H_2O\rightleftarrows KOH+KHCrO_4,$$



arba: $\overset{--}{CrO_4}+H_2O\rightleftarrows H\overset{-}{CrO_4}+O\overset{-}{H}.$

natrio acetatas mažina hidrogeno jonų koncentraciją (žiūr. § 16), o mažėjant hidrogeno ionų koncentracijai - $[\overset{+}{H}]$, reakcija:

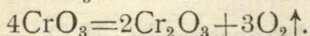


$$Cr_2\overset{--}{O_7} + H_2O \rightleftarrows 2HCr\overset{-}{O_4} \rightleftarrows 2Cr\overset{--}{O_4} + 2\overset{+}{H},$$

nukrypsta pagal viršutinį iešmelį.

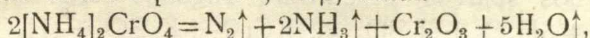
§ 364. Chromatų tirpingumas. — Šarmingų metalų ir kalcio bei magnio chromatai lengvai ištirpsta vandeny; stroncio chromatas - $SrCrO_4$ tik pusėtinai, o kitų metalų chromatai nebetirpsta vandeny, bet ištirpsta, bendrai imant, mineralinėse rūgštyse.

§ 365. Kaitros veikimas. — (i) Chromo rūgšties anhidridas - CrO_3 virsta chromo (III) oksidu:

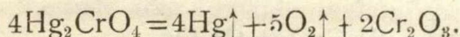


$$4CrO_3 = 2Cr_2O_3 + 3O_2\uparrow.$$

(ii) Kai kurie chromatai ir dichromatai taip pat duodasi susiskaidomi kaitros poveikiu; taip, antai:



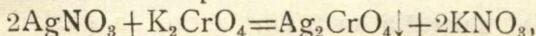
$$2[NH_4]_2CrO_4 = N_2\uparrow + 2NH_3\uparrow + Cr_2O_3 + 5H_2O\uparrow,$$



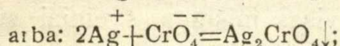
$$4Hg_2CrO_4 = 4Hg\uparrow + 5O_2\uparrow + 2Cr_2O_3.$$

§ 366. Sidabro nitrato veikimas. — Išskiria rusvai raudoną sidabro chromatą - Ag_2CrO_4:

(i) iš neutralaus tirpalo:

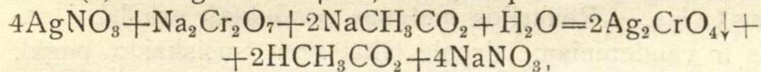


$$2AgNO_3 + K_2CrO_4 = Ag_2CrO_4\downarrow + 2KNO_3,$$

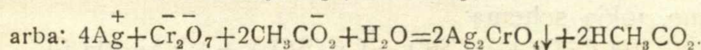


arba: $2\overset{+}{Ag} + Cr\overset{--}{O_4} = Ag_2CrO_4\downarrow;$

(ii) iš rūgštaus tirpalo, kai bus pridėta natrio acetato:



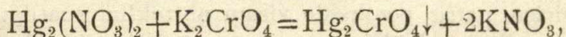
$$4AgNO_3 + Na_2Cr_2O_7 + 2NaCH_3CO_2 + H_2O = 2Ag_2CrO_4\downarrow +$$
$$+ 2HCH_3CO_2 + 4NaNO_3,$$



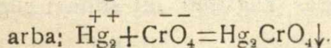
arba: $4\overset{+}{Ag} + Cr_2\overset{--}{O_7} + 2CH_3C\overset{-}{O_2} + H_2O = 2Ag_2CrO_4\downarrow + 2HCH_3CO_2.$

Pastaba. — Reakcija yra labai jautri, jei tik tirpale nebūtų daug amonio druskų ir palaidos acto rūgšties; savaime suprantama, kad tirpale neturi būti haloididų ($\overset{-}{Cl}$, $\overset{-}{Br}$, $\overset{-}{J}$).

§ 367. Gyvsidabrio(I) nitrato - $Hg_2(NO_3)_2$ veikimas. — Išskiria paprastoj temperatūroj rusvas gyvsidabrio(I) chromato - Hg_2CrO_4 nuosėdas, kurios, virinamos, darosi raudonos:



$$Hg_2(NO_3)_2 + K_2CrO_4 = Hg_2CrO_4\downarrow + 2KNO_3,$$

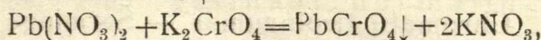


arba: $\overset{++}{Hg_2} + Cr\overset{--}{O_4} = Hg_2CrO_4\downarrow.$

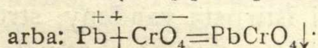
Pastaba. — Reakcija yra nepaprastai jautri, jei tik tirpale nebūtų bent kiek didesnių kiekių azoto rūgšties.

§ 368. Švino druskų veikimas. — Išskiria geltoną švino chromatą:

(i) iš neutralaus tirpalo:

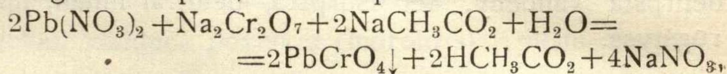


$$Pb(NO_3)_2 + K_2CrO_4 = PbCrO_4\downarrow + 2KNO_3,$$

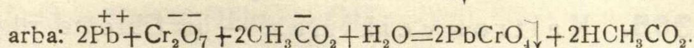


arba: $\overset{++}{Pb} + \overset{--}{CrO_4} = PbCrO_4\downarrow$.

(ii) iš rūgštaus tirpalo, kai bus pridėta natrio acetato:



$$2Pb(NO_3)_2 + Na_2Cr_2O_7 + 2NaCH_3CO_2 + H_2O =$$
$$= 2PbCrO_4\downarrow + 2HCH_3CO_2 + 4NaNO_3,$$



arba: $2\overset{++}{Pb} + \overset{--}{Cr_2O_7} + 2CH_3\overset{-}{CO_2} + H_2O = 2PbCrO_4\downarrow + 2HCH_3CO_2$.

§ 369. **Reakcija su hidroperoksidu - H_2O_2.** — Hidroperoksidas - H_2O_2 oksiduoja chromatus rūgščiame tarpe iki ryškiai mėlynos spalvos perchromo rūgšties ($HCrO_5$, H_3CrO_7);

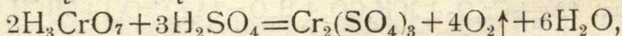
$$2KHCrO_4 + 5H_2O_2 + H_2SO_4 = 2H_2CrO_7 + K_2SO_4 + 4H_2O,$$

$$2HCr\overset{-}{O_4} + 5H_2O_2 + 2\overset{+}{H} = 2H_3CrC_7 + 4H_2O.$$

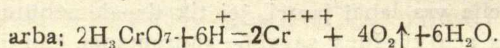
Kalbamas mėlynas produktas tirpsta etere.

Reakcijos atlikimas. — Chromato tirpalą*), parūgštintą praskiesta sieros rūgštimi iki silpnai rūgščios reakcijos (ištirti lakmu!), suleidžia su 2 cm^3. etero ir paskui su keletu lašų 30% hidroperoksido; po to visas mišinys švelniai suplakamas (plakti kiek stipriau būtų kenksminga).

Pastaba. — Reakcijos mėlynas produktas yra labai nepastovus ir vandeniniame tirpale labai greit susiskaido pagal, sakysime, tokią schemą:



$$2H_3CrO_7 + 3H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + 4O_2\uparrow + 6H_2O,$$



arba: $2H_3CrO_7 + 6\overset{+}{H} = 2\overset{+++}{Cr} + 4O_2\uparrow + 6H_2O$.

Etero sluoksny šis produktas yra šiek tiek pastovesnis, tačiau hidroperoksido - H_2O_2 perteklius, sieros rūgšties dideli kiekiai, pagaliau aukšta temperatūra greit suardo šį produktą net

*) Esant reikalo pažinti chromas analizio eigoj, pirma oksiduoja jį natrio peroksidu - Na_2O_2 (žiūr. § 361 pastabą); paskui visą dirbamąjį mišinį ilgokai virina, natrio peroksido visam pertekliui suardyti; pagaliau, gerai ataušintą mišinį suleidžia su sieros rūgštimi iki silpnai rūgščios reakcijos

ir etero sluoksny. Antra vertus, jei būtų pridėta per maža hidroperoksido - H_2O_2, o chromato būtų gana daug, mėlyno produkto visai nepasidaro. Reakciją tinkamai atliekant, galima susekti 0,1—0,2 mgr. chromo.

§ 370. Reakcija su difenilkarbazidu - $CO\begin{matrix}\diagup NH(NHC_6H_5)\\ \diagdown NH(NHC_6H_5)\end{matrix}$. — Tiriamąjį tirpalą praskiedžia vandeniu iki 10 cm.^{3}, silpnai pašarmina amoniaku, paskui parūgština acto rūgštimi (iki ryškiai rūgščios reakcijos) ir suleidžia su 1 cm.^{3} difenilkarbazido tirpalo*). Esant chromato, atsiranda, 10 minučių praslinkus, nuo violetinės iki raudonos spalvos.

Reakcijos jautrumas. — Reakcija pasiseka, dar esant chromato koncentracijai — $^1/_{1666000}$. Aliuminis, cinkas, geležis čia nekliudo.

§ 371. Reakcija su benzidinu - $NH_2C_6H_4 - C_6H_4NH_2$. — Veikiant benzidino acto rūgšties tirpalą chromatais, atsiranda mėlyna spalva — benzidino oksidacijos produktas — $[NH_2C_6H_4 - C_6H_4NH_2 . NHC_6H_4{=}C_6H_4NH] . 2CH_3CO_2H$.

Reakcijos atlikimas. — Esant chromato drauge su tokiais metalais, kaip, antai, kobaltas, manganas, švinas, varis, sidabras, geležis, nikelis, bismutas, reakciją atlieka šiuo būdu.

Tiriamojo skystimo lašą deda ant porceleno plokštelės ir, pridėję natrio peroksido - Na_2O_2 vandeninio tirpalo keletą lašų, visa tai maišo smailia stikline lazdele ir lengvai šildo. Pagaminto mišinio truputį perkelia (kapiliariniu vamzdeliu) ant filtruojamojo popierio, dėdami pastangų, kad nuosėdos liktų vienoj vietoj, būtent, tenai, kur kapiliaras buvo palietęs popierį; skystimas tuomet praplinta ir sudaro bespalvę, event. silpnai geltoną zoną. Šalia deda benzidino lašą, kuris taip pat praplinta ir sudaro savo zoną. Esant chromo, dviejų zonų susidarymo vietoj atsiranda mėlyna spalva*).

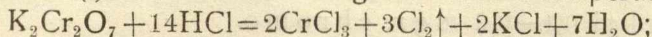
Reakcijos jautrumas. — Reakcija yra jautri: 0,002 mgr. chromo viename laše duoda jau teigiamųjų nurodymų.

---

*) Jei benzidino būtų uždėta ant nuosėdų, tai dažnai, ir nėsant chromo, atsiranda mėlyna spalva, kadangi kobalto, mangano, švino, vario, sidabro, geležies, nikelio, bismuto oksidacijos produktai (jie pasidaro natrio peroksido poveikiu ant porcelenos plokstelės): MnO_2, $Co(OH)_3$, $Ni(OH)_3$ ir kiti oksiduoja benzidiną, tačiau sakyti produktai yra netirpūs, todel nepraplinta toliau ir pasilieka dėmės centre.

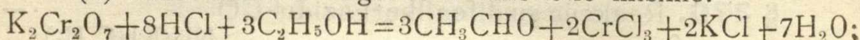
§ 372. Reduktorių veikimas. — Chromatai rūgščiame tarpe duodasi redukuojami:

(i) konc. druskos rūgšties virimo temperatūroj:



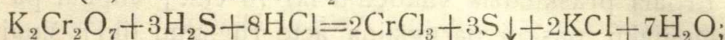
$$K_2Cr_2O_7 + 14HCl = 2CrCl_3 + 3Cl_2\uparrow + 2KCl + 7H_2O;$$

(ii) konc. druskos rūgšties ir alkoholio mišinio:*)



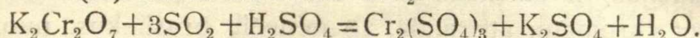
$$K_2Cr_2O_7 + 8HCl + 3C_2H_5OH = 3CH_3CHO + 2CrCl_3 + 2KCl + 7H_2O;$$

(iii) hidrosulfido - H_2S:



$$K_2Cr_2O_7 + 3H_2S + 8HCl = 2CrCl_3 + 3S\downarrow + 2KCl + 7H_2O;$$

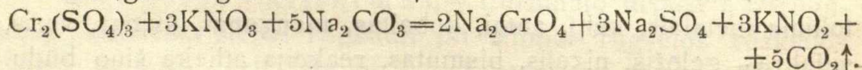
(iv) sieros 2 oksido - SO_2:



$$K_2Cr_2O_7 + 3SO_2 + H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + H_2O.$$

§ 373. Sausos reakcijos. — (i) Chromo junginiai nudažo ir oksidacijos, ir redukcijos stiklelius (fosforo druskos ir borakso) žaliai; tik karšti oksidacijos stikleliai turi ar negrynai žalią spalvą (fosforo druskos stikleliai), ar rusvą iki raudonos spalvą (borakso stikleliai).

(ii) Chromo junginiai, lydomi drauge su kalio nitrato - KNO_3 ir natrio karbonatu - Na_2CO_3 (ant magnezijos lovyčio), duodasi oksiduojami iki chromatų; lydinys tuomet įgauna geltonos spalvos:



$$Cr_2(SO_4)_3 + 3KNO_3 + 5Na_2CO_3 = 2Na_2CrO_4 + 3Na_2SO_4 + 3KNO_2 + 5CO_2\uparrow.$$

Pastaba.— Esant drauge ir mangano, pasidariusio kalbamos reakcijos sąlygomis kalio manganato - K_2MnO_4 žalia spalva užstoja chromato geltoną spalvą. Tokiais atvejais chromui identifikuoti tirpina lydinį vandeny, suleidžia su alkoholiu, virina ir paskui visą mišinį filtruoja, nuosėdoms (MnO_2 ir kitoms) atskirti; su taip paruoštu filtratu atlieka chromui identifikuoti reakcijas pagal §§ 369, 370.

§ 374. Netirpių chromo substancijų suardymas. — Chromo kai kurios rūdys (Cr_2O_3, $FeOCr_2O_3$, $PbCrO_4$), kaitintieji chromo oksidas - Cr_2O_3 bei švino chromatas - $PbCrO_4$, paskui anhidridinis chromo sulfatas - $Cr_2(SO_4)_3$***) nesiduoda rūgščių tir-

*) Reakcija vyksta čia labai sklandžiai.

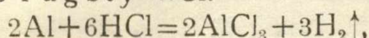
**) Kalio nitrato - KNO_3 vietoj galima paimti natrio peroksido - Na_2O_2, kalio chlorato - $KClO_3$.

***) Anhidridinis $Cr_2(SO_4)_3$ pasidaro, garinant keletą valandų chromo(III) nitratą - $Cr(NO_3)_3$ drauge su konc. sieros rūgštimi, perplaunant gautąjį preparatą vandeniu ir paskui džiovinant jį.

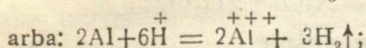
pinami. Kalbamoms substancijoms paversti tirpiomis dažniausiai tenka vartoti lydymas su natrio peroksidu - Na_2O_2 (žiūr. § 189); lydymas su kalio disulfatu - $K_2S_2O_7$ (žiūr. § 355) yra čia mažiau veiklus, nors vis delto, ir šiuo būdu veikiant, dalis netirpios chromo substancijos duodasi suardoma.

ALIUMINIS - Al.

§ 375. M e t a l i n i s a l i u m i n i s sklandžiai ištirpsta d r u s k o s r ū g š t y - HCl:

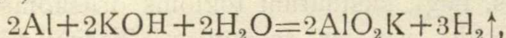


$$2Al+6HCl=2AlCl_3+3H_2\uparrow,$$

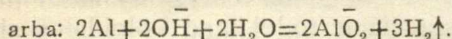


arba: $2Al+6\overset{+}{H}=2\overset{+++}{Al}+3H_2\uparrow;$

š a r m a i taip pat veikiai tirpina metalinį aliuminį, pasidarant aliuminatų:*)



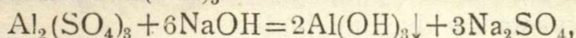
$$2Al+2KOH+2H_2O=2AlO_2K+3H_2\uparrow,$$



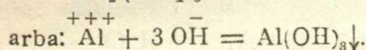
arba: $2Al+2O\overset{-}{H}+2H_2O=2Al\overset{-}{O_2}+3H_2\uparrow.$

Savo junginiuose aliuminis būna trivalentis.

§ 376. Šarmų veikimas.— Išskiria baltas amorfes aliuminio hidroksido - $Al(OH)_3$ nuosėdas:

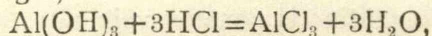


$$Al_2(SO_4)_3+6NaOH=2Al(OH)_3\downarrow+3Na_2SO_4,$$

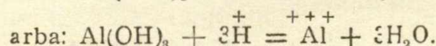


arba: $\overset{+++}{Al}+3\overset{-}{OH}=Al(OH)_3\downarrow.$

A l i u m i n i o h i d r o k s i d o s a v y b ė s.— (i) Sklandžiai ištirpsta rūgštyse:

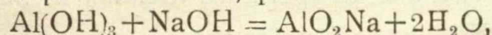


$$Al(OH)_3+3HCl=AlCl_3+3H_2O,$$

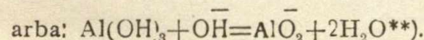


arba: $Al(OH)_3+3\overset{+}{H}=\overset{+++}{Al}+3H_2O.$

(ii) Ištirpsta šarmuose, pasidarant aliuminatų:



$$Al(OH)_3+NaOH=AlO_2Na+2H_2O,$$



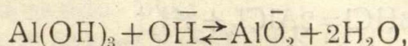
arba: $Al(OH)_3+\overset{-}{OH}=Al\overset{-}{O_2}+2H_2O$**).

Savaime suprantama, kad, veikiant šarmingus aliuminio tirpalus rūgštimi, vėl atsiranda aliaminio hidroksido - $Al(OH)_3$ nuosėdų, kurios rūgšties pertekliaus poveikiu ištirpsta.

*) Aliuminatų savybės geriau atatiktų formulas $KAl(OH)_4$, $NaAl(OH)_4$, $Al(\overset{-}{OH})_4$; tačiau reakcijų lygtims suprastinti vartojamos dehidratuoto aliuminato formulos — $KAlO_2$, $NaAlO_2$, $Al\overset{-}{O_2}$.

**) Del aliuminatų formulos žiūr. §§ 44 ir 375.

Labai svarbu pažymėti, kad aliuminio hidroksido-$Al(OH)_3$ nuosėdų pasidaro ir tuomet, kai šarmingas aliuminio tirpalas bus suleistas su amonio chloridu-$[NH_4]Cl$. Tai pareina nuo amonio chlorido poveikio hidroksilo jonams-$\bar{OH}$: amonio chlorido poveikiu pranyksta hidroksilo jonai-$\bar{HO}$ (žiūr. §§ 16, 18), kitaip sakant, įvyksta reakcija: $[\overset{+}{NH_4}]+\bar{OH}\rightleftarrows NH_3+H_2O$, o pranykstant hidroksilo jonų-$\bar{OH}$ pusiausviroj:

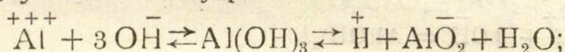


$$Al(OH)_3+\bar{OH}\rightleftarrows \bar{AlO_2}+2H_2O,$$

reakcija nukrypsta pagal apatinį iešmelį.

(iii) Aliuminatai yra aliuminio rūgšties-$HAl(OH)_4$, arba $HAlO_2$*) druskos, taigi, susidarant tokioms druskoms, ir vyksta aliuminio hidroksido tirpimas šarmuose. Tačiau aliuminio hidroksido ištirpimas įvyksta čia ir todel, kad koloidalus aliuminio hidroksidas duodasi šarmų peptizuojamas, vadinasi, jo hidrogelis pavirsta hidrozoliu

(iv) Aliuminio hidroksidas, ištirpdamas ir rūgštyse, ir šarmuose, yra amfoterinis junginys; kitaip sakant, elektrolitinė disociacija įvyksta čia dvejopu būdu:

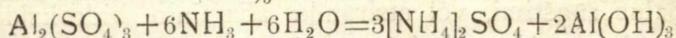


$$\overset{+++}{Al}+3\bar{OH}\rightleftarrows Al(OH)_3\rightleftarrows \overset{+}{H}+\bar{AlO_2}+H_2O;$$

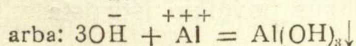
šarmų poveikiu ($\bar{OH}$ jonams veikiant) reakcija nueina viršutinio iešmelio kryptimi, o rugščių ($\overset{+}{H}$ jonams veikiant) — apatinio iešmelio kryptimi.

(v) Šarmingų metalų aliuminatai ($KAlO_2$, $NaAlO_2$) nesiduoda suardomi, keliant temperatūrą net iki virimo: tirpalas pasilieka skaidrus.

§ 377. Amoniako veikimas. — Išskiria baltas amorfes aliuminio hidroksido-$Al(OH)_3$ nuosėdas:

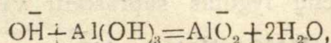


$$Al_2(SO_4)_3+6NH_3+6H_2O=3[NH_4]_2SO_4+2Al(OH)_3$$



arba: $3\bar{OH}+\overset{+++}{Al}=Al(OH)_3\downarrow$

Pastaba.— Aliuminio hidroksidas šiek tiek tirpsta amoniako pertekliaus poveikiu, einant schema:



$$\bar{OH}+Al(OH)_3=\bar{AlO_2}+2H_2O,$$

*) $HAl(OH)_4-2H_2O=HAlO_2$.

Taip, antai: viename vandens litre 0° C ištirpsta aliuminio hidroksido 0,6 mgr., o 100° C — 1,2 mgr.; tuo tarpu viename $4^1/_2\%$ amoniako litre 90° C ištirpsta aliuminio hidroksido 1200 mgr.

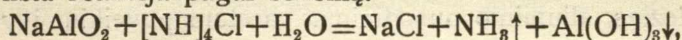
Žymesnio poveikio aliuminio hidroksido - $Al(OH)_3$ tirpingumui amoniakas neturi, kadangi jo tirpaluose hidroksilo jonų koncentracija-$[\bar{OH}]$ yra, bendrai imant, maža. Amonio druskos turi taip pat maža poveikio aliuminio hidroksido tirpingumui, jei drauge būtų dar ir amoniako*).

§ 378. Aliuminio hidroksido - $Al(OH)_3$ nusodinimas. — Norėdami išskirti aliuminio hidroksidą, rūgštų tirpalą neutralizuoja amoniaku ir paskui prie verdančio mišinio prideda dar mažą amoniako perteklių. Esant aliuminio, atsiranda, keletui minučių praslinkus, amorfės aliuminio hidroksido nuosėdos.

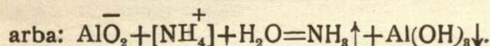
Pastaba.— (i) Reakcija duoda ryškių nurodymų, esant 0,5 mgr. aliuminio.

(ii) Reakcija galima atlikti dar ir tokiu būdu.

Šarmingas aliuminio tirpalas suleidžiamas su gana dideliu amonio chlorido - $[NH_4]Cl$ kiekiu, mišinys virinamas trumpą laiką**) ir paskui laikomas keletą minučių; amonio chlorido poveikiu įvyksta reakcija pagal schemą:

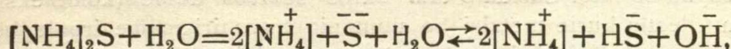


$$NaAlO_2 + [NH]_4Cl + H_2O = NaCl + NH_3\uparrow + Al(OH)_3\downarrow,$$



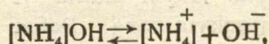
arba: $\bar{AlO_2} + [\overset{+}{NH_4}] + H_2O = NH_3\uparrow + Al(OH)_3\downarrow.$

§ 379. Silpnų rūgščių druskų veikimas.— Sulfidai, karbonatai ir kitos silpnų rūgščių druskos išskiria amorfes aliuminio hidroksido nuosėdas. Tai įvyksta ryšiumi su tuo, kad tokiose, antai, sistemose:



$$[NH_4]_2S + H_2O = 2[\overset{+}{NH_4}] + \overset{--}{S} + H_2O \rightleftarrows 2[\overset{+}{NH_4}] + \bar{HS} + \bar{OH},$$

*) Amonio druskos smarkiai mažina kylančių iš disociacijos:

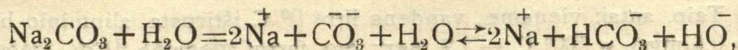


$$[NH_4]OH \rightleftarrows [\overset{+}{NH_4}] + \bar{OH},$$

hidroksilo jonų - $\bar{OH}$ koncentraciją.

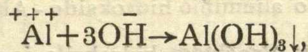
Iš to eina, kad amonio chloridas turi mažinti aliuminio hidroksido tirpingumą amoniake. Tačiau, jei amoniako koncentracija būtų labai maža, amonio chloridas ima tirpinti aliuminio hidroksidą. Taip, antai, pridėjus tik minimalų amoniako perteklių prie 10—20 $cm.^3$ tirpalo, kuriame yra 6 — 11 mgr aliuminio ir 1% amonio chlorido, tirpale lieka 0,04 — 0,08 mgr. aliuminio.

**) Mišinys vis delto turi būti (lakmaus atžvilgiu) šarmingas; antra vertus, jame neturi likti labai daug amonio chlorido.



$$Na_2CO_3 + H_2O = 2\overset{+}{Na} + \overset{--}{CO_3} + H_2O \rightleftarrows 2\overset{+}{Na} + H\overset{-}{CO_3} + H\overset{-}{O},$$

prisirenka pakankamai hidroksilo jonų $\cdot O\overset{-}{H}$, asociacijai:



$$\overset{+++}{Al} + 3\overset{-}{OH} \rightarrow Al(OH)_3\downarrow,$$

įvykdinti.

§ 380. Acetatų veikimas. — Virimo temperatūroj acetatai ($[NH_4]CH_3CO_2$, $NaCH_3CO_2$) išskiria amorfes kompleksinio aliuminio acetato nuosėdas, kurios gali vėl ištirpti, mišinį ataušinus.

Pastaba. — Nusodinimas vyksta juo geriau, juo daugiau yra praskiestas tirpalas, juo aukštesnė temperatūra ir, pagaliau, juo mažiau yra, sulyginant su acetatu ($NaCH_3CO_2$, $[NH_4]CH_3CO_2$), acto rūgšties. Taip, antai, iš 1% aliuminio tirpalo išsiskiria į nuosėdas visas aliuminis, jei reakcija vedama virimo temperatūroj ir jei santykis tarp amonio acetato ir acto rūgšties yra ne mažesnis, kaip 13:2; o 10% aliuminio tirpale nusodinimas tokiomis pat sąlygomis yra visai netobulas.

Svarbu tačiau pažymėti, kad, drauge su aliuminiu esant ir geležies, aliuminio nusodinimas acetato poveikiu įvyksta daug greičiau.

§ 381. Reakcija su alizarinu. — Alizarino sulforūgšties natrio druska, t. y. alizarinas S (raudonas) šarmingam tarpe lengvai sudaro su aliuminiu raudonai rausvos spalvos laką.

Reakcijos atlikimas. — Ant impregnuoto prisotintu kalio geležies(II) heksacianido tirpalu sauso filtruojamo popierėlio uždeda tiriamojo skystimo lašą. Susidaro tam tikros spalvos dėmė (kompleksiniai cianidai), destis kurie metalai (be aliuminio) buvo tiriamame tirpale, be to, susidaro bespalvė išorinė vandeninė zona, kurioj gali būti aliuminio. Kad kiek galima daugiau susirinktų aliuminio sakytoj zonoj, į centrą dėmės deda dar labai mažą vandens lašą ir laukia 1/2 minutės (kad dar daugiau aliuminio prasiveržtų į sakytą zoną). Dabar visą dėmę ilgokai laiko amoniako garuose, paskui suvilgina bespalvę išorinę zoną alizarino alkoholiniu tirpalu ir pagaliau visa džiovina. Esant aliuminio, sakytoji zona nusidažo raudonai.

Pastaba. — (i) Kai aliuminio gali būti labai maža, tai amoniako ir alizarino veikimą pakartoja 3 sykius.

(ii) Kai tiriamame tirpale yra daug chromo, mangano, kobalto, tai, atlikę operaciją su alizarino alkoholiniu tirpalu, deda popierėlį 1 min. į karštą 0,01-N druskos rūgšties tirpalą ir paskui džiovina. Tai daroma kompleksinėms druskoms ($Cr_4[Fe(CN)_6]_3$, $Co_2[Fe(CN)_6]$, $Mn_2[Fe(CN_6)]$) išplauti; išplovę tokiu būdu popierėlį, vėl veikia jį amoniako garais.

Reakcijos jautrumas.— Reakcija, bendrai imant, pasiseka dar ir tuomet, kai kitų metalų (Cr, Mn, Zd, Co, Ni, Fe) yra 50 kartų daugiau, kaip aliuminio; tam tikru atveju kai kurių metalų gali būti net iki 300 kartų daugiau, kaip aliuminio.

Reakcija pasiseka, esant dar 0,01 mgr. aliuminio viename tirpalo laše, o atskirais atvejais (kai kitų metalų yra maža, ar visai nėra) dar 0,00015 mgr. duoda ryškių nurodymų*).

§ 382. **Reakcija su aurino trikarboksiline rūgštimi****). — Tiriamas nuosėdas tirpina 2 cm^3 1-N druskos rūgšties, tirpalą šuleidžia su 2 cm.^{3} 3-N amonio acetato - $[NH_4]CH_3CO_2$ ir 2 cm^3 0,1% aurino trikarboksilinės rūgšties amonio druskos tirpalu***) ir, gerai suplakę visą mišinį, leidžia jam pastovėti. Dabar mišinys suleidžiamas su amoniako tirpalu, kuriame yra amonio karbonato. Gausios raudonos nuosėdos rodys aliuminio esant.

Pastaba — (i) Chromas(III) taip pat sudaro laką su aurino trikarboksiline rūgštimi, tačiau toksai lakas duodasi suardomas amoniako poveikiu.

(ii) Kalcis, stroncis, baris taip pat daro čia spalvuotų nuosėdų, tačiau amonio karbonato veikiamos jos virsta bespalvėmis.

(iii) Silicis (silicio rūgšties pavidalu), bismutas, švinas, stibis, alavas(IV), gyvsidabris(II), titanas(IV) daro čia baltų nuosėdų.

(iv) Geležis daro čia rausvų nuosėdų, todėl ji turi būti atskirta.

Reakcijos jautrumas.— Dar esant aliuminio 2 mgr. viename litre, atsiranda raudonas tirpalo nudažymas; didesnieji aliuminio kiekiai tuojau išskiria raudoną laką.

§ 383. **Aliuminio identifikavimas reakcijoj su aurino trikarboksiline rūgštimi, kai aliuminio mišiny su kitais metalais yra nedaug** —

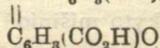
Atskyrimas nuo kitų metalų.— Tiriamąjį tirpalą suleidžia su 6 cm^3 2-N natrio hidroksido tirpalo, mišinį šildo iki virimo, paskui prideda 4 cm.^{3} 2-N natrio sulfido tirpalo, pagaliau visa suplaka ir filtruoja. Filtratą parūgština druskos rūgštimi, laiko keletą minučių 40—60° C temperatūroj ir paskui filtruoja. Filtratą išgarina iki mažo tūrio (4—6 cm.^{3}) ir, atsiradus drumzlių, dar filtruoja.

Reakcijos atlikimas.— Anksčiau sakytą filtratą suleidžia su 2 cm.^{3} 36% acto rūgšties, 1 cm.^{3} 0,2% aurino trikarboksilinės rūgšties

---

*) Tų aliuminio kiekių, kurie pasitaiko paprastuose reagentuose — natrio ir kalio šarmuose, dažnai jau užtenka, kad alizarino reakcija rodytų aliuminio esant. Todel analitinėms operacijoms su III. analitinės grupės elementais tenka vartoti tik labai švarūs šarmai, del kurių paties praktikanto bus patirta, kad iš tikrųjų juose nėra aliuminio.

**) Rūgšties formula: $C_6H_3(OH)(CO_2H)-C-C_6H_3(OH)(CO_2H)$.



$C_6H_3(CO_2H)O$

***) Aurino trikarboksilinės rūgšties amonio druska galima paruošti tirpinant rūgštį amoniako pertekliuj ir išgarinant tirpalą sausai.

amonio druskos tirpalo ir pagaliau su 10% amonio karbonato tirpalo 8% amoniake, pridėdami reagento mažomis porcijomis iki nedidelio pertekliaus (1—2 cm.³) ir gerai suplakdami visą mišinį. Esant aliuminio, atsiranda raudonas lakas ar raudonas skystimo nudažymas (jei aliuminio buvo iki 2 mgr. viename litre).

§ 384. **Reakcija su alkoholiniu alkanos ekstraktu.**—Rūgštų aliuminio tirpalą*) suleidžia su alkanos ekstraktu**) iki atsiras ryškiai rubino raudona spalva ir paskui su 6 - N amoniaku iki mišinio spalva taps mėlyna; pagaliau prideda dar 3—5 cm.³ 6 - N amoniako ir visą mišinį laiko 5 minutes. Esant aliuminio (iki 0,1 mgr.), atsiranda ant skystimo paviršiaus purpuro spalvos aliuminio lakas, kompaktinės masės pavidalu.

Pastaba.— (i) Silicio bei titano rūgštys daro reakcijos sąlygomis pilkai mėlynų nuosėdų, o alavas(IV) — rausvų nuosėdų.

(ii) Chromas, geležis, alavas(II), gyvsidabris, bismutas, švinas taip pat daro nuosėdų, tačiau jos nėra panašios į aliuminio nuosėdas ir, jei tik jų būtų, sulyginant su aliuminiu, nedaug, aliuminio lako spalva lieka dar ryški.

(iii) Cinkas, sidabras, varis, kadmis, kobaltas, nikelis, arsenikas, stibis, manganas visai nedaro nuosėdų.

§ 385. **Reakcija su 1, 2, 5, 8-oksiantrachinonu.**— Silpnai parūgštintame tarpe daro violetinai raudonos spalvos laką.

Reakcijos atlikimas. — Suleidžia neutralaus tiriamojo tirpalo 10 cm.³ su 0,25—1 cm.³ mišinio, kuriame yra 10 dalių 5 - N acto rūgšties ir 9 dalys 5 - N amoniako***), paskui prideda dar 0,1% alkoholinio 1, 2, 5, 8 - antrachinono tirpalo, visa suplaka ir laiko 15—20 minučių. Esant viename cm.³ tirpalo dar 0,02 mgr. aliuminio, atsiranda violetinė spalva; daugiau aliuminio esant, gali pasidaryti ir nuosėdų.

Pastaba.— (i) Kalis, natris, magnis, kalcis, stroncis, baris, cinkas, nikelis, kobaltas, kadmis, švinas, chromas(VI) nekenkia kalbamajai reakcijai.

(ii) Varis ir geležis yra kenksmingi, kadangi reakcijos sąlygomis sudaro spalvotų nuosėdų.

(iii) Alavas, stibis, bismutas reakcijos sąlygomis padaro nuosėdų, tačiau jos pigu ištirpinti, pridėjus tartratų.

---

*) Jis galima paruošti, tirpinant aliuminio nuosėdas 6 - N sieros rūgšty stačiai ant filtro ir paskui truputį praskiedžiant skystimą vandeniu.

**) Paruošiamas, veikiant alkanos miltelius 95% alkoholiu.

***) Sakyto mišinio poveikiu tiriamame tirpale (10 cm.³) susidaro hidrogeno jonų koncentracija - $[\overset{+}{H}]$ $10^{5,4}$—$10^{5,8}$; taigi, tirpalas bus tik silpnai parūgštintas.

§ 386. Sausos reakcijos. — Aliuminio ir kobalto druskų mišinys kaitros poveikiu virsta oksidų mėlynos spalvos mišiniu — Thénard'o mėliu*).

Reakcijos atlikimas. — I. variantas. — Tiriamojo skystimo ir 1% kobalto nitrato mišinys užlašinamas ant magnezijos lovyčio, o paskui garinamas ir pagaliau kaitinamas karštoj liepsnoj. Esant aliuminio, liekanos įgauna mėlynos spalvos.

II. variantas. — Suleidžia azoto rūgštimi parūgštinto tiriamojo tirpalo 10 cm.**) su 1—10 lašais 0,3 - N kobalto nitrato, prideda prie mišinio 6 - N amoniako 3 cm.^{3}, visa šildo iki virimo ir paskui filtruoja per popierinį filtrą, į kurio galą (konaus viršūnę) įmesta keletas asbesto siūlelių. Užbaigę filtravimą deda asbesto siūlelius ant magnezijos lovyčio ar lazdelės ir kaitina karštoj liepsnoj. Esant dar 0,2 mgr. aliuminio, atsiranda mėlynas asbesto siūlelių nudažymas.***)

Pastaba. — (i) Kai kurie fosfatai, silikatai, boratai, kaitinami drauge su kobalto nitratu, taip pat duoda mėlyną nudažymą; taigi, atliekant Thénard'o mėlio reakciją, sakytų junginių neturi būti.

(ii) Kobalto perteklius gali labai pakenkti kalbamajai reakcijai: atsiranda juodos spalvos liekanų - $CoO(Co_3O_4)$.

§ 387. Netirpių aliuminio substancijų suardymas. — Aliuminio mineralai ir kaitintas aliuminio oksidas - Al_2O_3 dažnai menkai tesiduoda rūgščių tirpinami. Tokioms netirpioms substancijoms suardyti lydo jas su kalio disulfatu - $K_2S_2O_7$ (žiūr. § 355) arba su natrio peroksido - Na_2O_2 (žiūr. § 189)****). Pirmuoju atveju pasidaro tirpaus aliuminio sulfato - $Al_2(SO_4)_3$, o antruoju atveju — tirpaus natrio aliuminato - $NaAlO_2$.

---

*) Galima manyti, kad čia pasidaro ir kobalto aliuminatas - $Co(AlO_2)_2$.

**) Tirpalo 10 cm.^{3} neturi būti daugiau, kaip 2—3 cm.^{3} 2 - N azoto rūgšties.

***) Veikiant aliuminio ir kobalto druskų mišinį amoniaku, išeina į nuosėdas aliuminio hidroksidas, kuris adsorbuoja tiek kobalto, kad paskui, kaitinant nuosėdas, galima pagaminti Thénard'o mėlis.

****) Galima lydyti ir su natrio hidroksidu - $NaOH$, operacija atliekama nikeliniame ar sidabriniame inde.

TREČIOSIOS GRUPĖS ATSKYRIMAS.

§ 388. Atpalaiduotas nuo pirmosios ir antrosios analitinių grupių (žiūr. § 236) tiriamasis skystimas sukoncentruojamas iki mažo tūrio (4 — 6 cm.³). Toksai sukoncentruotas ir skaidrus skystimas neutralizuojamas amoniaku ir paskui suleidžiamas dar su amoniako pertekliumi (2-N amoniako 3 — 5 cm.³); jei tiriamasis skystimas nebuvo rūgštus, tai, prieš suleidžiant jį su amoniako pertekliumi, reikia pridėti dar amonio chlorido (2-N amonio chlorido 1—3 cm.³)*). Tokiu būdu paruoštas mišinys suleidžiamas dabar su H_2S-vandens pertekliumi (20 — 30 cm.³), gerai suplakamas ir paskui laikomas užkimštame mėgintuvėly 15 — 20 minučių. Dabar nupila (event. per mažą popierinį filtrą) nuo nusistojusių nuosėdų mažą skystimo dalį ir veikia šią skystimo porciją amoniaku (keletu lašų) ir H_2S-vandeniu (2—4 cm.³). Jei čia atsirastų drumžlių, tai paimtąją porciją prideda prie visos dirbamosios substancijos, kurią vėl veikia H_2S-vandeniu ir amoniaku, imdami amoniako labai mažai ir šildydami visą mišinį. Pagaliau, nusodinimo operacijai užbaigti, mišinys šildomas, filtruojamas**). Filtratas turi būti bespalvis ar šviesiai geltonas; jei filtratas būtų tamsios spalvos***), suleidžia jį su amonio acetato prask. tirpalu, visa virina ir dar kartą filtruoja (per naują filtrą).

Nuosėdos. — ZnS, NiS, CoS, MnS, $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, FeS (grupė III).

Filtratas. — Visi kiti tiriamosios substancijos metalai (grupės IV ir V).

---

*) Kadangi amoniako tirpalai, ore pabūvę, absorbuoja anglies 2-oksidą - CO_2, tai čia yra pavojaus kalcio, stroncio, bario karbonatų nuosėdoms susidaryti; be to, nuo amoniako gali susidaryti magnio - hidroksido - $Mg(OH)_2$ nuosėdų. Įvedamas į reakcijos tarpą amonio chloridas visai ištirpina magnio hidroksido nuosėdas ir šiek tiek tirpina kalcio, stroncio, bario karbonatų nuosėdas.

Labai naudinga būtų pridėti truputis hidroksilamino hidrochlorido - $NH_2OH.HCl$ (0,1 — 0,3 gr.), nes šio reagento poveikiu sakytieji karbonatai duodasi tirpinami.

**) Čia labai tiktų pavartoti siurbiamoji stiklinė (žiūr. §§ 80, 81).

***) Tamsi spalva rodo čia nikelio koloidalų tirpalą esant.

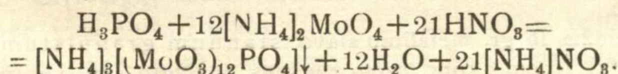
§ 389. Anksčiau aprašytas III grupės atskyrimo būdas tinka tik tuomet, kai dirbamame skystime (§ 236 filtrate) nėra fosfatų, fluoridų, silikatų, organinių junginių: (cukraus, dekstrino, alkoholių, nelakių rūgščių (ypač rūgštymo rūgšties) ir t. t. Ir iš tikrųjų: esant fosfatų, fluoridų, silikatų, oksalatų amoniako pašarmintame tarpe išeina į nuosėdas kalcis, stroncis, baris; antra vertus, esant kai kurių organinių junginių, aliuminis, chromas gali likti tirpale, nors ir būtų amoniako perteklius (žiūr. § 265).

Kadangi, turint fosfatų, organinių junginių, reikia kartais pakeisti ir visą trečiosios analitinės grupės analizio eiga, tai jau dabar tenka panagrinėti metodai sakytoms substancijoms (fosforo rūgščiai, organiniams junginiams) pašalinti. Del kitų kenksmingų substancijų: fluoridų, silikatų, boratų, kompleksinių cianidų nurodymai duodami šios knygos VI. daly.

FOSFORO RŪGŠTIES PAŽINIMAS IR PAŠALINIMAS.

§ 390. Fosforo rūgšties pažinimas. — Tiriamojo skystimo (§ 236 filtrato) mažą dalį (1 cm.^{3} iš gautųjų 20 – 40 cm.^{3})*) garina beveik sausai, paskui prideda dar 1—2 cm.^{3} konc. azoto rūgšties ir vėl garina beveik sausai. Liekanas dabar tirpina 1 cm.^{3} prask. azoto rūgšties, perpila į mėgintuvėlį ir suleidžia su 5 cm.^{3} amonio molibdato (azoto rūgšties tirpale).**) Visą mišinį šildo, bet ne aukščiau, kaip iki 70° C ir laiko jį 5—15 minutes. Geltonos nuosėdos rodys fosforo rūgšties - H_3PO_4 esant.

Reakcijos mechanizmas.—



$$H_3PO_4 + 12[NH_4]_2MoO_4 + 21HNO_3 =$$
$$= [NH_4]_3[(MoO_3)_{12}PO_4]\downarrow + 12H_2O + 21[NH_4]NO_3.$$

Jautrumas. — Dar 0,005 mgr. fosforo rugšties 1 cm.^{3} tirpalo duoda teigiamųjų nurodymų.

*) Tokiu būdu reakcijai ima ne daugiau, kaip 1/20 dalį viso tirpalo.

**) Reikalingą čia fosfatui pažinti (lygiai kaip ir arsenatui pažinti pagal § 155) amonio molibdato tirpalą paruošia šiuo būdu: 150 gr. sauso amonio molibdato tirpina 1 litre šilto vandens ir paskui suleidžia su litru azoto rūgšties palyg. svorio 1,2.

Pastaba. — Ilgai šildant amonio molibdatą azoto rūgšties tirpale, pasidaro geltonų (molibdeno rūgšties) nuosėdų ir nėsant fosforo rūgšties.

Alavo rūgšties metodas fosforo rūgščiai pašalinti.

§ 391. § 236 filtratą išgarina sausai, liekanas apipila 5 cm.^{3} 2 - N azoto rūgšties ir mišinį vėl išgarina sausai (druskos rūgšties pėdsakams pašalinti). Visą substanciją apipila 5 — 10 cm.^{3} 2-N azoto rūgšties ir paskui prideda truputį reagento — „alavo rūgšties". Mišinį dabar virina 5 — 10 minučių, vis pridėdami naujas porcijas (po 2 — 4 cm.^{3}) 0,5-N azoto rūgšties, idant dirbamoji košelė neliktų tiršta. Nurodytam laikui praslinkus, mišinį sustoja virinę, paima keletą lašų skystimo (stiklo lazdele ar kapiliariniu vamzdžiu) ir suleidžia juos su 0,5 cm.^{3} amonio molibdato; atsiradus geltonų nuosėdų, į dirbamąjį mišinį deda dar naują alavo rūgšties porciją, vėl virina ir paskui tiria, pavartodami amonio molibdatą.

Fosforo rūgščiai pašalinti reikalinga, bendrai imant, gana daug reagento*); tačiau reagento prideda ne iš karto, bet atskiromis porcijomis, kiekvieną kartą virindami dirbamąjį mišinį 5 — 10 minutes ir ištirdami jį amonio molibdatu.

Kai fosforo rūgšties adsorpcijos procesas užbaigtas, dirbamąjį mišinį filtruoja.**)

Nuosėdos.— „Alavo rūgštis", adsorbuota fosforo rūgštis, geležis***), o dalinai ir aliuminis bei chromas; be to, nuosėdose lieka šiek tiek ir kitų metalų.

Filtratas. - Visi kiti tiriamos substancijos komponentai (grupės III, IV, V).

Pastaba.— Reikalingas čia reagentas - „alavo rūgštis" paruošiamas tokiu būdu.

Suleidžia 15 gr. metalinio alavo (stannum granulatum) su ataušintu iki 0° C 75 cm.^{3} konc. azoto rūgšties (palygin. sv. 1,4) ir 75 cm.^{3}

---

*) Esant 20 cm.^{3} azoto rūgštimi parūgštinto tiriamojo tirpalo, tenka iš viso pridėti iki arbatinio šaukšto „alavo rūgšties" gelio. Svarbu tačiau, kad šis kiekis būtų pridėtas ne iš karto, bet atskiromis porcijomis

**) Čia labai tiktų pavartoti siurbiamoji stiklinė (žiūr. §§ 80, 81). Paprastas filtruojamas popieris dažnai menkai tesulaiko „alavo rūgšties" nuosėdas.

***) Šiek tiek geležies patenka ir į filtratą.

vandens mišiniu, palaikydami visos dirbamosios substancijos temperatūrą arti 0° (aušinti iš oro ledu!). Kai visas metalinis alavas ištirpsta (susidaro koloidalus tirpalas), skystimas pilamas į 1 litrą vandens 15°–20° C. Pasidariusioms nuosėdoms leidžia nusistoti, paskui dekantuoja jas ir filtruoja per drobę, gerai išplaudami ant filtro karštu vandeniu iki pranykstant rūgščiai reakcijai. Drebučių pavidalu nuosėdos visuomet laikomos drėgnam stovy

§ 392. Fosforo rūgštis galima pašalinti dar ir kitū būdu.

§ 236 filtratas garinamas sausai, liekanos apipilamos 5—10 cm.³ konc. azoto rūgšties, mišinys vėl išgarinamas sausai (druskos rūgšties pėdsakams pašalinti). Dabar tiriamoji substancija veikiama 5 cm.³ 2-N azoto rūgšties bei mažu kiekiu metalinio alavo (stannum granulatum), visa virinama. Pagaliau pila dar 20—40 cm.³ vandens, virina ir, 10 min. praslinkus, filtruoja. Nuosėdose lieka čia, kaip tai jau paminėta § 391, alavo rūgštis, adsorbuota fosforo rūgštis, geležis*), o dalinai ir kai kurie kiti metalai.

§ 393. Palaidas nuo fosforo rūgšties §§ 392 ar 391 filtratas garinamas beveik sausai, azoto rūgščiai pašalinti, suleidžiamas su mažu kiekiu konc. druskos rūgšties ir paskui su H_2S-vandeniu, mišinys virinamas ir, kuriam laikui praslinkus, filtruojamas, alavo pėdsakams (alavo sulfido pavidalu) pašalinti. Taip paruoštas filtratas vartojamas sistematingam grupių III, IV ir V analiziui.

Cirkonio druskų metodas fosforo rūgščiai pašalinti.

§ 394. § 236 filtratą virina ilgai, paskui suleidžia su Br_2-vandeniu geležiai(II) oksiduoti, suplaka ir garina iki bus pašalintas Br_2 perteklius; tirpalą suleidžia su mažu amonio chlorido tirpalo kiekiu ir paskui su 2—3 cm.³ prisotinto cirkonio nitrato-$Zr(NO_3)_4$, arba cirkonio oksichlorido-ZrO_2Cl_2 tirpalu*). Dabar visą mišinį šildo iki užvirs ir paskui, pridėję amoniako iki šarmingos reakcijos, dar virina 3—4 minutes, visą laiką maišydami stikline lazdele. Pagaliau parūgština dirbamąjį mišinį acto rūgštimi**), šildo iki užvirs ir filtruoja.

---

*) Reikalingam čia tirpalui paruošti tirpina cirkonio nitrato ar oksichlorido 20 gr. karšto vandens 160 cm.³. Šio tirpalo 1 cm.³ gali nusodinti 0,07 gr. fosforo rūgšties.

**) Acto rūgšties koncentracija dirbamame mišiny iš viso neturi būti didesnė, kaip 1-N

Nuosėdos. — Fosforo rūgštis (cirkonio oksifosfato pavidalu*), cirkonio hidroksidas-$Zr(OH)_4$ ir didesnė geležies(III), aliuminio ir chromo dalis.

Filtratas. — Visi kiti tiriamos substancijos komponentai (grupės III, IV, V).

§ 395. § 394 nuosėdų ištyrimas. — Kadangi kalbamose nuosėdose lieka didesnė geležies(III), chromo, aliuminio dalis, tai čia ir tenka ieškoti sakytųjų metalų. Analiziui atlikti reikia apipilti nuosėdos 2-N druskos rūgštimi ir šildyti iki ištirps.

Geležiai identifikuoti mažą tirpalo dalį suvartoja reakcijai pagal § 347; mėlyna spalva ar net mėlynos spalvos nuosėdos (Berlino mėlis) rodys geležies esant.

Likusią tirpalo dalį garina sausai ir veikia iš pradžių natrio šarmų tirpalu, o pagaliau sausu natrio peroksidu (žiūr. § 361 pastabą). Į nuosėdas tuomet eina geležies(III) hidroksidas ir cirkonio hidroksidas-$Zr(OH)_4$, o tirpale lieka aliuminatas, chromatas ir cirkonatas. Chromo identifikacijos reakciją atlieka čia tokiu būdu: mažą tirpalo (šarmingo) dalį suvartoja reakcijoms pagal § 369 ir § 371; (mėlynas etero nudažymas pirmuoju atveju ir mėlyna dėmė ant filtruojamojo popierio antruoju atveju rodys chromo esant. Aliuminio identifikacijos reakciją atlieka dabar šitaip: šarmingą tirpalą suleidžia su amonio chloridu ir virina; pasidariusias nuosėdas tirpina prask. druskos rūgšty ir tirpalą suleidžia su natrio hidrofosfato tirpalu**), filtruoja ir skaidrų filtratą suleidžia su amoniaku; baltos nuosėdos ($AlPO_4$, $Al(OH)_3$) rodys aliuminio esant.

Amonio acetato metodas fosforo rūgščiai pašalinti.

§ 396. Geležies pažinimas. — Tiriamojo skystimo mažą dalį (0,5 cm.^{3}) garina, pridėję 0,5 cm.^{3} konc. azoto rūgšties, beveik sausai, liekanas tirpina vandeny ir su tirpalu atlieka reakciją pagal § 347; mėlyna spalva ar net nuo-

*) Tikriau pasakyti, tai yra $Zr(OH)PO_4$ ir $Zr(HPO_4)_2$ mišinys.

**) Mišinys turi likti rūgštus.

sėdos mėlynos spalvos (Berlino mėlis) rodys geležies esant.

§ 397. Įrodžius geležies esant, dedama pastangų jai oksiduoti*); šiuo tikslu tiriamąjį skystimą, t. y. § 236 filtratą virina ilgą laiką hidrosulfidui - H_2S pašalinti; tai atlikę į skystimą pila keletą cm.^{3} Br_2-vandens**), gerai suplaka ir pašalina, virindami mišinį, bromo perteklių. Taip paruoštą skystimą garina iki mažo tūrio (iki 2—3 cm.^{3}), o paskui praskiedžia vandeniu, gautąjį tirpalą suleidžia su 8 cm.^{3} 3-N amonio acetato - $[NH_4]CH_3CO_2$ bei 2 cm.^{3} 6-N amoniako ir visa virina 2 minutes***). Dabar aušina mišinį, prideda 1-N geležies nitrato - $Fe(NO_3)_3$ porcijomis po 1 cm.^{3} iki skystimas pasidaro raudonas ir paskui dar 3 cm.^{3} perteklių. Visą mišinį virina 2 minutes ir paskui leidžia jam pastovėti 1—2 minutes. Jei nuosėdos vis dar nebūtų koaguliuotos ir skystimas virš nuosėdų būtų drumzlėtas, prideda dar truputį 6-N amoniako ir vėl virina 2 minutes. Amoniako ir amonio acetato turi būti tiek, kad hidrogeno jonų koncentracija - $[\overset{+}{H}]$ būtų (apytikriai) $10^{-5,5}$****), nes tuomet visa geležis, visa fosforo rūgštis, didesnė dalis viso chromo, aliuminio eis į nuosėdas, o kitų metalų žymi dalis liks tirpale. Dabar visą mišinį dar karštą filtruoja, pasinaudodami, jei tik galima, siurbamąja stikline (žiūr. § 80). Labai svarbu,

---

*) § 236 filtrate visa geležis yra divalentės geležies-F(II) pavidalu.

**) Br_2-vandens reikia pridėti tiek, kad, gerai suplakus visą mišinį, liktų dar palaido bromo (pažinti iš kvapo!).

***) Jei čia nepasidarytų nuosėdų, tai reikštų, kad dirbamam tirpale geležies ar aliuminio esti mažiau, kaip 2 mgr.

****) Sakytai hidrogeno jonų koncentracijai patikrinti suleidžia keletą cm.^{3} dirbamojo skystimo, nupilto nuo nuosėdų, su keletu lašų indikatorių mišinio, būtent 1 dalies metilo raudos (Methylrot) 0,2% alkoholinio tirpalo ir 1 dalies metileno mėlio (Methylenblau) 0,1% alkoholinio tirpalo. Tinkamai koncentracijai esant, spalva yra nešvariai mėlyna $\left([\overset{+}{H}]=10^{-5,4}\right)$ ar nešvariai žalia $\left([\overset{+}{H}]=10^{-5,6}\right)$; o jei tirpalas būtų perdaug rūgštus, spalva būtų raudonai violetinė, antra vertus, jei tirpalas būtų perdaug šarmingas, spalva būtų žalia.

Pažymėtina, kad vartojamas čia indikatorių mišinys reikia [illegible]yti tamsioj bonkutėj.

kad filtravimo metu filtruojamasis mišinys būtų karštas. Filtratas turi būti visai skaidrus, o jei filtratas būtų drumzlėtas, vėl suleidžia jį su amoniaku ir paskui su acto rūgštimi, pridėdami pastarojo reagento tik tiek, kiek reikalinga, kad mėlynas lakmaus popierėlis imtų rausti; pagaliau visa virina ir vėl filtruoja.

Pastaba.— Labai ilgas ar smarkus virinimas šioj operacijoj būtų kenksmingas, kadangi nuosėdos tokiomis sąlygomis virsta labai smulkia suspensija, kuri sunkiai tesiduoda filtruojama. Antra vertus, reikalinga palaikyti filtruojamasis mišinys karštas, nes tik tuomet jis bus gerai koaguliuotas; nuosėdoms perplauti taip pat reikalinga vartoti tik karštas vanduo.

Nuosėdos.— Geležis, chromas, aliuminis, fosforo rūgštis (hidroksidai, kompleksiniai oksiacetatai, fosfatai); be to, cinko, kobalto, nikelio, mangano ir kitų metalų pėdsakai*).

Filtratas. — Visi kiti tiriamos substancijos komponentai (žymi dalis mangano, cinko, kobalto, nikelio, žemės šarmingųjų metalų, magnio ir šarmingųjų metalų; be to, dar chromo pėdsakai).

§ 398. § 397 nuosėdų ištyrimas. — Nuosėdas veikia natrio šarmais, o pagaliau sausu natrio peroksidu (žiūr. § 361 pastabą). Nuosėdose tuomet lieka geležies(III) hidroksidas ir mangano, nikelio, bei kobalto pėdsakai, o tirpale lieka aliuminis, chromas ir cinko pėdsakai (aliuminato, chromato, cinkato pavidalu). Mišinio dalį suvartoja reakcijoms chromui identifikuoti pagal §§ 369, 370, 371. O aliuminiui identifikuoti mišinį truputį praskiedžia vandeniu, filtruoja ir filtratą iš pradžių parūgština druskos rūgštimi, paskui suleidžia su amoniaku; esant aliuminio, ilgainiui atsiranda baltų nuosėdų kuokštų pavidalu; su gautomis nuosėdomis dar atlieka reakcijas pagal § 381.

Pastaba.— Esant reikalo aptikti čia mažiausieji aliuminio kiekiai ir, antra vertus, norint išvengti pavojaus, kad į tiriamąją substanciją prisirinktų kiek aliuminio iš reagentų (natrio šarmų ar natrio peroksido) aliuminio identifikacijos reakcija tenka atlikti dar tokiu būdu.

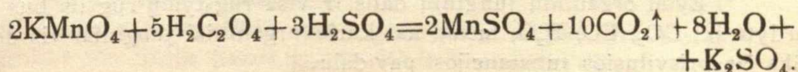
*) Kalbamųjų metalų gali būti nuosėdose ir daugiau, kaip pėdsakai, jei tik jų buvo labai daug tiriamojoj substancijoj.

§ 397 nuosėdas tirpina 6 - N druskos rūgšty, garina iki 5 cm.[3] tūrio, o paskui, ataušinę mišinį (gali būti ne visai skaidrus), suplaka mėgintuvėly su 5 cm.[3] etero. Etero sluoksnį atskiria dabar ištraukdami jį pipete su gumine žarnele. Po to likusį druskos rūgšties sluoksnį dar kartą suplaka su etero lygiu tūriu ir vėl atskiria etero sluoksnį pipete. Pakartojus sakytą operaciją keletą sykių, druskos rūgšties sluoksnis bus beveik visai atpalaiduotas nuo geležies ir tuomet galima bus, išgarinus druskos rūgšties sluoksnį beveik sausai ir paskui ištirpinus liekanas vandeny, tinkamai atlikti reakcija aliuminiui identifikuoti pagal §§ 382, 381.

ORGANINIŲ JUNGINIŲ, YPAČ RŪGŠTYMŲ RŪGŠTIES - $H_2C_2O_4$ PAŠALINIMAS.

§ 399. Rūgštymų rūgšties - $H_2C_2O_4$ pažinimas. — § 236 filtrato (grupės III, IV, V) dalį ($^1/_{10}$—$^1/_{20}$) išgarina iki labai mažo tūrio, paskui suleidžia su 2-N sodos tirpalu iki griežtai šarmingos reakcijos, mišinį švelniai virina ilgą laiką (5 — 10 minutes), pridėdami kiek vandens, ir paskui filtruoja. Filtratą dabar parūgština konc. acto rūgštimi ir visą tirpalą sukoncentruoja iki 1 -2 cm.[3], jį virindami; jei būtų kiek drumzlių, jas nufiltruoja. Dabar prie skaidraus skystimo prideda kiek acto rūgšties, kad reakcija lakmaus atžvilgiu būtų silpnai rūgšti (virinant dirbamąjį mišinį, galėjo kiek išgaruoti acto rūgšties) ir visa suleidžia su 0,5 — 1 cm.[3] kalcio nitrato - Ca $(NO_3)_2$ 2-N tirpalo. Rūgštymų rūgštis - $H_2C_2O_4$ (taip pat ir hidrofluoridas - HF) padaro šiomis sąlygomis baltų kalcio oksalato - CaC_2O_4 nuosėdų.

Rūgštymų rūgščiai - $H_2C_2O_4$ patikrinti visą mišinį su nuosėdomis šiek tiek sukoncentruoja, paskui gerai ataušina ir, kuriam laikui praslinkus, filtruoja (šaltą!). Nuosėdas ant filtro perplauna vandeniu, o paskui pakartotinai veikia ant filtro vienu ir tuo pačiu kiekiu sieros rūgšties. Visą ekstraktą (sieros rugšties ištirpintą nuosėdų dalį) pila į porcelenos lėkštelę ir suleidžia su labai praskiestu kalio permanganato - $KMnO_4$ tirpalu. Esant rūgštymų rūgšties, kalio permanganato - $KMnO_4$ raudonai violetinė spalva pranyksta reakcijoj:



$$2KMnO_4 + 5H_2C_2O_4 + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 10CO_2\uparrow + 8H_2O + K_2SO_4.$$

P a s t a b a. — (i) Virinant tiriamąją substanciją drauge su sodos tirpalu, metalų dauguma pereina į nuosėdas karbonatų, oksidų bei hidroksidų pavidalu; o didelė rūgščių dalis, jų tarpe ir rūgštymų rūgštis, pereina į tirpalą tirpių natrio druskų pavidalu. Tačiau šis procesas reikalauja ilgo, palyginti, laiko, todel dirbamasis mišinys su soda tenka virinti gana ilgai (5—10 min.), vis pridedant naujų vandens porcijų.

(ii) Kalio permanganato spalva lengvai gali pranykti ir nuo kitų substancijų, sakysime, nuo atsitiktinai patekusių į skystimą filtruojamojo popierio mažiausiųjų gabalėlių; todel pasidariusios nuo kalcio nuosėdos reikia filtruoti per kietą popierį, sakysime, Schleicher & Schüll Nr. 575 (žiūr. § 79).

§ 400. Organinių junginių bendrai (be rūgštymų rūgšties) pažinimas. — § 236 f i l t r a t o (g r u p ė s III, IV, V) d a l į išgarina iki nedidelio tūrio, event. nufiltruoja nuo palaidos sieros, paskui garina sausai ir sausas liekanas perkelia į kaitinamąjį vamzdelį (žiūr. § 52c) (i)) ir kaitina. O r g a n i n i a i j u n g i n i a i, bendrai imant (cukrus, vynuogių rūgštis ir t. t.), š i o m i s s ą l y g o m i s p a l i e k a j u o d o s p r i s v i l u s i o s s u b s t a n c i j o s i r d r a u g e s u š i u o p a l e i d ž i a p r i s v i l i m o g a r u s.

Organiniams junginiams (jų tarpe ir rūgštymų rūgščiai) pašalinti konc. azoto rūgšties ir konc. sieros rūgšties metodas.

§ 401. T i r i a m ą j ą s u b s t a n c i j ą (§ 236 f i l t r a t ą) garina porcelenos lėkštelėj beveik sausai, paskui aušina ir suleidžia su 2 — 3 cm.³ konc. sieros rūgšties, gerai visa maišo stikline lazdele ir švelniai šildo. Dabar visą mišinį suleidžia su 2 cm.³ konc. azoto rūgšties ir vėl šildo 40—60 min., retkarčiais pamaišydami stikline lazdele; garinimas čia neturi būti smarkus, o išgaravusios rūgšties (konc. HNO_3 ir vėliau konc. H_2SO_4) kiekiai turi būti papildomi. Organiniai junginiai iš pradžių gali pajuosti ir sudaryti sukepusią masę, bet pagaliau (jei tik buvo pakankamai ilgą laiką veikiami konc. HNO_3 ir konc. H_2SO_4) pasileidžia, ir juoda spalva pranyksta, o skystimas įgauna geltoną spalvą.*) Pagaliau visą dirbamąjį mišinį išgarina iki

*) Žymi organinių junginių dalis ir visa rūgštymų rūgštis bus suardyta iki CO_2, CO, H_2O, tačiau kai kurie organiniai junginiai vis delto liks čia prisvilusios substancijos pavidalu.

labai mažo tūrio (beveik sausai), aušina, suleidžia su 10 cm.[3] vandens ir virina keletą minučių. Ataušintą mišinį filtruoja ir liekanas paskui truputį perplauna ant filtro šiltu vandeniu.

Nuosėdos. — $BaSO_4$, $SrSO_4$ ir dalinai: $CaSO_4$, $Cr_2(SO_4)_3$, $Fe_2(SO_4)_3$; be to, drauge bus čia ir kiek prisvilusios substancijos.

Filtratas. — Grupės III, IV, V, tik be bario, stroncio ir be dalies kalcio, chromo, geležies.*)

§ 402. Nuosėdų ištyrimas. — § 401 nuosėdas ($BaSO_4$, $SrSO_4$, $CaSO_4$, $Cr_2(SO_4)_3$, $Fe_2(SO_4)_3$, prisvilusią substanciją) perkelia į porceleninę lėkštelę, prideda iš viso 5—10 cm.[3] vandens ir 0,5—1 gr. sausos kristalinės sodos - $Na_2CO_3.10H_2O$. Mišinį šildo 40—60 minučių, vis pridėdami vandens, kad bendras mišinio tūris liktų pastovus. Dabar dirbamąjį mišinį praskiedžia truputį vandeniu, filtruoja ir liekanas perplauna (3 kartus) šaltu vandeniu. Filtratą ir perplaunamąjį vandenį išpila šalyn, o nuosėdas ($BaCO_3$, $SrCO_3$, $CaCO_3$, $Cr(OH)_3$, $Fe(OH)_3$, $BaSO_4$, $Cr_2(SO_4)_3$, prisvilusią organinę substanciją) veikia ant filtro vienu ir tuo pačiu karštos 6-N acto rūgšties kiekiu. Operacijos išdavos:

(i) į tirpalą pereina: bario, stroncio, kalio, geležies, chromo acetatai;

(ii) ant filtro (nuosėdose) lieka: $BaSO_4$, $Cr_2(SO_4)_3$, prisvilusi organinė substancija.

Tirpalą (i) analizuoja pagal grupių III ir IV analizio eigą.

Likusias ant filtro nuosėdas (ii) džiovina, perkelia ant magnezijos lovyčio ir gerai kaitina visai organiniai substancijai išdeginti; paskui ant liekanų beria truputį natrio peroksido-Na_2O_2 ir vėl kaitina, tik šį kartą švelniau. Esant chromo, lydinys įgauna geltonos spalvos. Chromui patikrinti lydinį šildo ilgą laiką (įstatę lovytį į mėgintuvėlį ir pridėję 1—2 cm.[3] vandens) drauge su vandeniu; mišinį dabar parūgština sieros rūgštimi (kiek galima mažu kiekiu) ir atlieka su juo chromui identifikuoti reakcijas pagal §§ 369, 370. Jei,

---

*) Filtratą ir perplaunamuosius skystimus sujungia čia drauge, tolesniam grupių III, IV ir V analiziui.

Filtratą analizuojant, reikia turėti galvoj, kad tirpale yra sieros rūgšties; tai turi tam tikros įtakos grupių IV ir V analizio eigai.

parūgštinus natrio peroksido lydinį sieros rūgštimi, atsirastų ir netirpių drumžlių, tai galėtų rodyti bario esant. Tačiau bariui identifikuoti būtinai reikalinga atlikti dar patikrinamoji reakcija.

TREČIOSIOS ANALITINĖS GRUPĖS IŠTYRIMAS.

§ **403. Nikelio bei kobalto atskyrimas.** — Naujai pagamintas sulfidų nuosėdas (žiūr. § 388) tuojau perkelia į porceleninę lėkštelę, apipila nedideliu šalto 2-N druskos rūgšties ir H_2S-vandens (lygių tūrių) mišinio kiekiu, stropiai maišo stikline lazdele ir pagaliau, 5 minutėms praslinkus, filtruoja. Likusias ant filtro nuosėdas perplauna 1—2 kartu H_2S-vandeniu, prijungdami prie filtrato tik pirmąjį perplaunamąjį vandenį.

Nuosėdos.— CoS, NiS.

Filtratas.— $ZnCl_2$, $MnCl_2$, $FeCl_2$, $CrCl_3$, $AlCl_3$.

Nuosėdų — CoS, NiS ištyrimas.

§ **404.** Pagamintas, einant § 403 nurodymais, nuosėdas nuplauna stipria vandens srove į porcelieninę lėkštelę, į kurią paskui pila truputį konc. acto rūgšties ar konc. druskos rūgšties; pašildžius visą mišinį ir pridėjus kiek hidroperoksido-H_2O_2, juodos nuosėdos — CoS, NiS ištirpsta. Nufiltravę dabar išsiskyrusią sierą visą skystimą garina iki 5—10 lašų.

§ **405.** Kobalto ir nikelio identifikavimas. — Paruošto, einant § 404 nurodymais, nikelio bei kobalto druskų (chloridų ar acetatų) tirpalo 2—3 lašus suleidžia su 5—10 $cm.^3$ prisotinto šalto natrio hidrokarbonato-$NaHCO_3$*) ir paskui su 1—2 lašais Br_2-vandens; dabar visa gerai suplaka; esant kobalto, atsiranda žalia spalva (žiūr. § 299). Norėdami toj pačioj porcijoj aptikti ir nikelį, prideda dar 2—3 lašus Br_2-vandens ir visa virina; esant nikelio, atsiranda mėlynai juodų charakteringų $Ni(OH)_3$ nuosėdų (žiūr. 288).**)

*) Drauge su prisotintu natrio hidrokarbonato-$NaHCO_3$ tirpalu galima pridėti kiek ir natrio hidrokarbonato miltelių.

**) $Ni(OH)_3$ nuosėdoms pasidaryti reikalinga kartais daugiau Br_2-vandens.

Be to, su nikelio bei kobalto druskų tirpalu, paruoštu, einant § 404 nurodymais, atlieka dar:

(i) reakciją su amonio rodanidu pagal § 302, kobaltui identifikuoti;

(ii) reakciją su dimetilglioksimu pagal § 288, nikeliui identifikuoti.

Filtrato — $ZnCl_2$, $MnCl_2$, $FeCl_2$, $CrCl_3$, $AlCl_3$ ištyrimas.

§ 406. Einant § 403 nurodymais pagamintą filtratą garina iki labai mažo tūrio (1—2 cm.^{3}) ir paskui suleidžia su 5—10 cm.^{3} vandens, event. filtruoja nuo atsiradusių sieros nuosėdų, dar garina iki mažo tūrio ir paskui suleidžia su 5 — 10 cm.^{3} šarmų tirpalo; mišinį dabar perkelia į nikelio ar sidabro lėkštelę, event. tiglį (nėsant nikelio ar sidabro lėkštelės, event. tiglio, galima pasitenkinti ir porcelenine lėkštele*)) ir deda į ją sauso natrio peroksido mažomis porcijomis (iš viso 1—1,5 cm.^{3}), gerai maišydami dirbamąją substanciją ir aušindami ją iš oro šaltu vandeniu (lėkštelė ar tiglis turi būti įstatytas į šaltą vandenį); pagaliau visą mišinį švelniai virina 5—10 minutes, vis pridėdami naujas vandens porcijas, kad bendras mišinio tūris liktų pastovus**).

Dabar dirbamąjį mišinį praskiedžia (2 kartu) vandeniu, aušina, filtruoja; truputį perplaudami nuosėdas ant filtro šiltu vandeniu.

Nuosėdos. — $Fe(OH)_3$, $MnO_2.H_2O$.

Filtratas. — $NaAlO_2$, Na_2CrO_4, $NaHZnO_2$.

§ 407. Mangano ir geležies identifikavimas. — a) Paima į mėgintuvėlį truputį § 406 nuosėdų, užpila 5 cm.^{3} 4—5-N azoto rūgšties, beria sauso švino 2-oksido (0,5 cm.^{3}) ir visą mišinį virina keletą minučių. Nuosėdoms

*) Reikia tik turėti galvoj, kad iš porcelenines lėkštelės, virinant joj stipriai šarmingą tirpalą, gali pereiti į tirpalą iki keleto miligramų silicio ir aliuminio (žiūr. § 361 pastabą).

**) Šioj analizio eigos vietoj būtų naudinga atlikti chromui identifikuoti reakcija. Šiam tikslui mišinio lašą perkelia ant filtruojamojo popierio ir šalia šio lašo deda benzidino acto rūgšties tirpalo lašą (žiūr. § 371). Esant chromo, dviejų lašų zonų susidūrimo vietoj atsiranda mėlyna spalva.

nusistojus, skystimas, esant mangano, įgauna raudonai violetinę spalvą ($HMnO_4$).

b) Likusią ant filtro § 406 nuosėdų dalį tirpina minimaliam konc. druskos rūgšties kieky (rūgšties vartoja ne daugiau, kaip 0,5 cm.[3]), gautąjį tirpalą paskui praskiedžia vandeniu ir virina, palaidam chlorui pašalinti.

(i) Vieną tokio tirpalo dalį pavartoja reakcijai su kalio geležies(II) heksacianidu - $K_4[Fe(CN)_6]$ (žiūr. § 347), imdami reagento ($K_4[Fe(CN)_6]$) keletą lašų; esant geležies, atsiranda mėlynų (mėlynai žalių) nuosėdų (Berlino mėlis), arba tik mėlynas skystimo nudažymas.

(ii) Kitą sakyto tirpalo dalį pavartoja reakcijai su amonio rodanidu-$[NH_4]CNS$ (žiūr. § 346); ryškiai raudona spalva rodys geležies esant

§ 408. Chromo identifikavimas*).— (i) § 406 filtrato mažą dalį parūgština sieros rūgštimi (ištirti lakmu!), šaltą skystimą suleidžia su eteru ir paskui su keletu lašų 30% hidroperoksido; po to visas mišinys švelniai suplakamas. Esant chromato, atsiranda etero sluoksny mėlyna spalva**) (žiūr. § 369).

(ii) Dar geriau tinka čia reakcija su difenilkarbazidu (žiūr. § 370). Jai atlikti § 406 filtratą parūgština acto rūgštimi iki silpnai rūgščios reakcijos ir suleidžia su difenilkarbazido alkoholiniu tirpalu. Esant chromato, atsiranda, 10 minučių praslinkus, nuo violetinės iki raudonos spalvos.

Cinko, aliuminio atskyrimas ir identifikavimas.

§ 409. I. Variantas. — (i) § 406 filtrato ($NaAlO_2$, Na_2CrO_4, $NaHZnO_2$) pusę**) parūgština konc. druskos rūgštimi iki ryškiai rūgščios reakcijos ir mišinį išgarina beveik sausai, vis pridėdami naujų konc. druskos rūgšties porcijų ir po truputį alkoholio. Pagaliau beveik sausai išgarinta dirbamoji substancija tirpinama vandeny, suleidžiama su natrio acetato tirpalu (reakcija lakmaus atžvilgiu turi likti rūgšti). Taip

*) Chromui identifikuoti reakcija galėjo būti atlikta dar anksčiau, būtent § 406 operacijų eigoj (žiūr. § 406 išnašą).

**) Jei etero sluoksnio spalva yra neryški, o pats tirpalas (vandeninis) yra geltonas, prideda dar H_2O_2 ir vėl suplaka visą mišinį.

paruoštas skystimas*) šildomas, suleidžiamas su skaidriu H_2S-vandeniu, mėgintuvėlis tuojau užkemšamas kamščiu, purtinamas ir atidedamas į šalį 5 — 10 minučių. Esant cinko, atsiranda baltų nuosėdų.

Cinkui patikrinti nuosėdos nufiltruojamos, tirpinamos ant filtro mažame 2-N druskos rūgšties kieky, skystimas suleidžiamas su natrio acetato tirpalu ir paskui su kalio geležies(II) heksacianido $K_4[Fe(CN)_6]$ tirpalu. Baltos nuosėdos (10—20 min. praslinkus) rodys cinko esant.

(ii) § 406 filtrato antrą pusę parūgština konc. azoto rūgštimi, paskui suleidžia su amoniako iki šarmingos reakcijos ir virina. Esant aliuminio, atsiranda baltų nuosėdų.

Sakytąsias baltas nuosėdas nufiltruoja, tirpina minimaliam acto rūgšties kieky (5 lašai), gautojo tirpalo lašą uždeda ant alizarinu impregnuoto popierėlio**), laiko tai amoniako garuose ir paskui džiovina. Esant aliuminio, atsiranda rausvai raudonos spalvos dėmė.

§ 410. II. Variantas. — § 406 filtratą ($NaAlO_2$ Na_2CrO_4, $NaHZnO_2$) parūgština konc. azoto rūgštimi, pašarmina amoniaku, virina ir paskui filtruoja.

(i) Filtratą (Na_2CrO_4, $[Zn(NH_3)_4](NO_3)_2$) parūgština acto rūgštimi iki silpnai rūgščios reakcijos ir suleidžia su 1-N kalio geležies(II) heksacianidu (žiūr. § 274). Esant cinko, atsiranda baltų drumzlių (kartais tik 10 minučių praslinkus).

(ii) Nuosėdas***) ($Al(OH)_3$) ištirpina minimaliame konc. acto rūgšties kieky (5 lašai). Gautojo tirpalo lašą uždeda ant

*) Chromo rūgščiai suardyti galima čia pavartoti dar toksai būdas. § 406 filtrato pusę parūgština konc. acto rūgštimi iki ryškiai rūgščios (lakmaus atžvilgiu) reakcijos ir atsargiai suleidžia su hidroperoksidu - H_2O_2 pridėdami reagento perteklių, bet mažomis porcijomis, ir visa stropiai maišydami stikline lazdele. Taip paruoštas mišinys dabar švelniai virinamas ilgesnį laiką (5—10 min.), vis pridedant po truputį acto rūgšties, kad bendras skystimo tūris liktų pastovus ir skystimo reakcija (lakmaus atžvilgiu) vis būtų rūgšti. Sakytąją operaciją atliekant, chromo rūgštis iš pradžių bus oksiduota iki perchromo rūgšties (žiūr. § 369), kuri, būdama nepastovi, paskui susiskaido, atpalaiduodama Cr(III) pagal tokią, sakysime, schemą: $H_3CrO_7 + 3HCH_3CO_2 = Cr(CH_3CO_2)_3 + 2O_2\uparrow + 3H_2O$.

**) Popieris paruošiamas tokiu būdu: filtruojamojo popierio lapas mirkomas alkoholiniam alizarino S tirpale, džiovinamas džiovinamoj spintoj.

***) Jau pats nuosėdų atsiradimas, kai § 406 filtratas bus veikiamas azoto rūgštimi, o paskui amoniaku, rodys esant aliuminio ($Al(OH)_3$).

alizarino popierėlio (žiūr. § 381), laiko tai amoniako garuose ir paskui džiovina; esant aliuminio, atsiranda rausvai raudonos spalvos dėmė.

KOMPLIKACIJOS TREČIOSIOS ANALITINĖS GRUPĖS ANALIZIO EIGOJ.

§ 411. Nikelio ir kobalto gali nelikti § 403 nuosėdose. — Vadinasi, jų sulfidai gali visai ištirpti prask. druskos rūgšty, kai bus tirpinami geležies, cinko, mangano sulfidai ir aliuminio bei chromo hidroksidai. Tai atsitinka ypač tuomet, kai tiriamoj substancijoj geležies (sulyginant su nikeliu bei kobaltu) buvo labai daug: geležies sulfidui (dideliems kiekiams) betirpstant prask. šaltoj druskos rūgšty, drauge gali ištirpti gana daug nikelio bei kobalto.

Tokiais atvejais nikelis ir kobaltas tenka ieškoti § 406 nuosėdose. Šiam reikalui sakytų nuosėdų dalį tirpina minimaliame konc. druskos rūgšties kieky, tirpalą virina, suleidžia su natrio acetatu ir atlieka su juo tokias reakcijas.

(i) Tirpalo lašą uždeda ant impregnuoto amonio hidrofosfatu - $[NH_4]_2HPO_4$ popierėlio ir veikia pagal § 290. Esant nikelio, atsiranda rožės spalvos dėmė.

(ii) Tirpalo didesnę dalį suleidžia su konc. kalio nitrito - KNO_2 tirpalu ir su acto rūgštimi (žiūr. § 304). Esant kobalto, atsiranda gelsvų drumzlių; reakcija kartais pasiseka tik tuomet, kai dirbamasis mišinys yra pastovėjęs keletą valandų.

Pastaba.— Ni ir Co galima čia atskirti nuo Fe ir Mn (§ 406 nuosėdose) ir šitaip.

§ 406 nuosėdas tirpina konc. azoto rūgšty, pridėdami dar keletą lašų H_2O_2; po to tirpalą virina, H_2O_2 pašalinti. Dabar beria (mažomis porcijomis) 0,5 cm.³ sauso $KClO_3$ ir visa virina (atsargiai!) 1—2 minutes. Nuosėdas (MnO_2. aq.) nufiltravus per asbesto filtrą ar per tiglį (§§ 80, 81), filtrate lieka Fe, Co, Ni. Fe pašalinti sakytą filtratą išgarina beveik sausai, tirpina 1 cm.³ 1 - N HCl ir prideda 2 — 3 gr. $[NH_4]Cl$ sausų smulkių miltelių; dabar visą mišinį gerai sutrina, suleidžia su 5 — 7 cm.³ konc. NH_3 ir visa labai stropiai sumaišo; pagaliau mišinį praskiedžia 12—13 cm.³ šalto vandens ir filtruoja. Jei Fe būtų čia ir 50 kartų daugiau, negu Co ar Ni, vis delto didelė Co ir Ni dalis pateks čia į filtratą ir tokiu būdu bus atskirta nuo Fe.

Metodas šis tinka ir Zn atskirti nuo Fe, Mn.

§ 412. Cinkas gali likti § 406 (drauge su $MnO_2.H_2O$ ir $Fe(OH)_3$) nuosėdose. — Tai atsitinka tuomet, kai tiriamoj substancijoj geležies ir mangano buvo, sulyginant su cinku, labai daug*).

Cinkui aptikti § 406 nuosėdose, tirpina jas dideliame konc. druskos rūgšties kieky ir truputį garina gautąjį skystimą, palaidam chlorui pašalinti. Taip paruoštą tirpalą suleidžia su konc. amoniako pertekliumi ir su hidroperoksidu - H_2O_2 (pridėdami hidroperoksido lašais ir stropiai maišydami visą dirbamąją substanciją). Mišinį dabar truputį šildo, o paskui filtruoja. Nuosėdose (ant filtro) bus $MnO_2.H_2O$, $Fe(OH)_3$, o filtrate — $[Zn(NH_3)_4]Cl_2$. Nuosėdas tiria pagal § 407; o filtratą, gerai pavirinę jį, suleidžia su H_2S-vandeniu, baltų cinko sulfido - ZnS nuosėdų gauti.

Cinkas galima aptikti dar ir tokiu būdu: ištirpinę druskos rugšty § 406 nuosėdas ir išgarinę palaidą chlorą bei visą palaidą druskos rūgštį, liekanas tirpina vandeny ir su tirpalo dalimi atlieka cinkui identifikuoti reakciją pagal § 276. Violetinės spalvos nuosėdos rodys cinko esant.

§ 413. Cinkas gali likti drauge su aliuminiu ($Al(OH)_3$) § 410 nuosėdose.— Tai atsitinka tuomet, kai tiriamoj substancijoj aliuminio buvo, sulyginant su cinku, labai daug ir kai aliuminiui (aliuminio hidroksido - $Al(OH)_3$ pavidalu) išskirti buvo pavartoti, bendrai imant, nedideli amonio druskų ir amoniako kiekiai**).

Cinkui aptikti § 410 nuosėdose, tirpina jas minimaliam druskos rūgšties kieky; tirpalą garina sausai, o liekanas tirpina 5 cm.^{3} vandens, pridėdami paskui 4—6 lašus 0,2 - N druskos rūgšties***); taip paruoštą skystimą šildo ir suleidžia su

*) § 405 reakcijos sąlygomis mangano 500 mgr. adsorbuoja visą cinką, jeigu jo būtų 10 mgr; o jeigu cinko būtų 20 mgr., tai mangano 500 mgr. adsorbuoja cinko 19,5 mgr. Antra vertus, geležies 500 mgr adsorbuoja čia visą cinką, jei jo buvo 5 mgr; o jei cinko buvo 10 mgr, tai geležies 500 mgr. adsorbuoja čia cinko 7 mgr.

**) Kalbamomis sąlygomis 200 mgr. aliuminio (aliuminio hidroksido - $Al(OH)_3$ pavidalu) gali adsorbuoti: 1,8 mgr. cinko, jei jo buvo 2 mgr., ir 17 mgr. cinko, jei jo buvo 20 mgr.

***) 0,2 - N druskos rūgšties tirpalui paruošti, suleidžia 1 cm.^{3} 2 - N druskos rūgšties su 9 cm.^{3} vandens

5 cm.^{3} H_2S-vandens. Esant cinko, ilgainiui atsiranda baltų, lengvai filtruojamų (cinko sulfido-ZnS) nuosėdų; nufiltravus visą dirbamąjį mišinį, cinko sulfido-ZnS nuosėdos lieka ant filtro, o į filtratą patenka grynas aliuminis (aliuminio chlorido-$AlCl_3$ pavidalu). Cinkas gali būti čia patikrintas pagal § 274, o aliuminis pagal § 381.

§ 414. Aliuminis gali likti drauge su cinku ir chromu § 410 filtrate ($[Zn(NH_3)_4](NO_3)_2$, Na_2CrO_4). — Tai atsitinka, kai § 406 filtratas ($NaAlO_2$, Na_2CrO_4, $NaHZnO_2$) buvo parūgštintas dideliu azoto rūgšties kiekiu ir paskui suleistas su žymiu amoniako pertekliumi.

Šiam išvengti § 406 filtrato dalį atsargiai parugština azoto rūgštimi iki silpnai rūgščios reakcijos ir prie verdančio mišinio prideda nedidelį amoniako perteklių. Ištirpinę pasidariusias čia nuosėdas minimaliam prask. druskos rūgšties kieky, su gautuoju tirpalu atlieka alizarino (ant kalio geležies(II) heksacianido popierėlio) reakciją pagal § 381. Galima čia atlikti ir 1, 2, 5, 8-oksiantrachinono reakciją pagal § 385.

§ 415. § 406 nuosėdose ($Fe(OH)_3$, $MnO_2.H_2O$) mangano esti labai maža, sulyginant su geležimi. — Jei greta labai didelių geležies kiekių būtų labai maža mangano, tai reakcija manganui identifikuoti pagal § 314 (su PbO_2 is HNO_3) gali ir nepasisekti.

Tokiais atvejais (o taip pat ir tuomet, kai nikelio ir kobalto esti labai daug) tiriamąją substanciją garina su konc. azoto rūgštimi sausai, paskui perkelia ją drauge su 5 cm.^{3} konc. azoto rūgšties į kolbutę; kolbutę dabar deda į stiklinę su verdančiu vandeniu ir po truputį beria į ją smulkių kalio chlorato-$KClO_3$ miltelių (0,3—0,2 cm.^{3}). Palaikę dirbamąjį mišinį stiklinėj su verdančiu vandeniu 2 — 3 min., gauna rusvai juodų mangano 2-oksido nuosėdų. Norėdami čia atskirti gautas mangano 2-oksido nuosėdas, visą mišinį filtruoja per porcelenini tiglį (žiūr. § 80, 81) ar per asbesto filtrą*).

*) Asbesto filtrui paruošti deda į paprastą stiklinį piltuvėlį truputį stiklinės vatos (ne aukščiau, kaip 10 mm.), paskui ant vatos pila asbesto suspensijos vandeny, kad susidarytų asbesto sluoksnis arti 1 mm. aukštumo. Filtruojant per tokį filtrą, tenka naudotis siurbliu.

Nuosėdose tuomet liks manganas, o į filtratą pateks visi kiti tiramosios substancijos komponentai. Su nuosėdomis galima atlikti manganui patikrinti reakcija tokiu būdu: sakytas nuosėdas 2—3 kartus perplauna ant filtro šiltos 6-N azoto rūgšties 5 cm.^{3} ir hidroperoksido-H_2O_2 10 lašų mišiniu, į gautąjį skystimą beria 0,5 cm.^{3} sauso švino 2-oksido-PbO_2 ir visa virina ne mažiau, kaip 3 minutes; raudonai violetinė spalva ($HMnO_4$) rodys mangano esant*).

Geležies(III) nitrato spalvai (kuri galėtų užstoti permangano rūgšties-$HMnO_4$ spalvą) suardyti galima tiesiog suleisti dirbamas mišinys su konc. fosforo rūgštimi: pasidaro bespalvių geležies(III) su fosforo rūgštimi kompleksinių junginių.

§ 416. Žymi dalis komplikacijų susidaro del geležies, todel patartina pašalinti ji jau pačioj trečiosios grupės analizio eigos pradžioj. — Jei geležis nebuvo pašalinta (visai ar beveik visai) §§ 391—398 operacijose, t. y. atskiriant fosforo rūgštį, tenka pavartoti toksai metodas.

§ 236 filtratą (grupės III, IV, V) garina visai sausai, o sausas liekanas tirpina 6-N druskos rūgšty**). Ataušintą skystimą (gali būti nevisai skaidrus) ilgą laiką stropiai suplaka***) su lygiu etero tūriu; po to atskiria etero sluoksnį nuo druskos rūgšties tirpalo sluoksnio, arba nuleisdami druskos rūgšties tirpalo sluoksnį iš dalomojo piltuvėlio, arba ištraukdami iš mėgintuvėlio etero sluoksnį pipete su gumine žarnele. Ekstraguojamąją operaciją pakartoja 3 sykius, pavartodami kiekvieną sykį naują etero porciją. Druskos rūgšties tirpalo sluoksny liks tuomet ne daugiau, kaip 0,1% anksčiau buvusios tiriamojoj substancijoj geležies. Atskyrimą užbaigus, reikalinga pašildyti likęs druskos rūgšties tirpalas, kad nepaliktų jame etero nė pėdsakų.

---

*) Tiesą pasakius, manganui identifikuoti užtenka jau vienos tik reakcijos su $KClO_3$ ir HNO_3 (atsiranda rusvai juodų nuosėdų).

**) 6-N druskos rūgšties tirpalo paruošti suleidžia 6 cm.^{3} konc. druskos rūgšties su 4 cm.^{3} vandens.

***) Dalomame piltuvėly ar mėgintuvėly.

§ 417. TREČIOSIOS GRUPĖS METALŲ ATSKYRIMAS IR IDENTIFIKAVIMAS.

Atskyrę grupės II metalus (sulfidų pavidalu) likusį tirpalą (filtratą) koncentruoja iki 4 — 6 cm.^{3}, neutralizuoja amoniaku, pride da 2-N amoniako dar 3—5 cm.^{3}, pagaliau mišinį suleidžia su H_2S-vandens 20—30 cm.^{3}, suplaka ir laiko užkimštame mėgintuvėly 15—20 minučių. Jei naujos amoniako ir H_2S-vandens porcijos jau nebepadaro drumzlių, visą mišinį šildo ir filtruoja.

Nuosėdos.— Grupė III: ZnS, NiS, CoS, MnS, $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, FeS. Perkelia į porceleninę lėkštelę, apipila šaltu 2-N druskos rūgšties ir H_2S-vandens mišiniu (1 : 1), stropiai maišo 5 minutes, filtruoja, perplaudami nuosėdas H_2S-vandeniu.

Filtratas. — Grupės IV ir V. Rezervuoja tolesniam analiziui.

Neištirpusios liekanos. — CoS, NiS. Nuplauna vandeniu į porceleninę lėkštelę, veikia nedideliu druskos rūgšties ir H_2O_2 kiekiu, filtruoja.

Filtratą—$CoCl_2$, $NiCl_2$ garina beveik sausai, prideda keletą vandens lašų.

Gautojo tirpalo 2—3 lašus suleidžia su 5—10 cm.^{3} prisotinto $NaHCO_3$ tirpalo ir 1—2 lašais Br_2-vandens ir gerai suplaka. **Žalia spalva rodys kobalto esant.**

Nikeliui identifikuoti mišinį suleidžia dar su 2—3 lašais Br_2-vandens ir virina. **Mėlynai juodos nuosėdos=$Ni(OH)_3$.**

Be to, tirpalo 2-3 lašus suleidžia su dimetilglioksimo pertekliumi, pašarmina amoniaku. **Raudonos nuosėdos rodys nikelio esant**

Likusią tirpalo porciją garina sausai, ant liekanų pila konc. $[NH_4]CNS$, (event. dar $Na_2H_2P_2O_7$ 1—2 lašų), o paskui 1 cm.^{3} amilo alkoholio ir etero. **Mėlyna spalva rodys kobalto esant.**

Filtratas.— $ZnCl_2$, $MnCl_2$, $AlCl_3$, $CrCl_3$, $FeCl_2$. Garina iki 1 cm.^{3}, suleidžia su 5 cm.^{3} šarmų, perkelia į nikelio (sidabro) lėkštelę ar tiglį, prideda dar 1 cm.^{3} sauso Na_2O_2 mažomis porcijomis, gerai visa maišydami ir aušindami iš oro šaltu vandeniu; pagaliau dirbamąjį mišinį virina 5—10 min., praskiedžia vandeniu ir filtruoja, perplaudami nuosėdas šiltu vandeniu.

Nuosėdos. — $Fe(OH)_3$, MnO_2.aq. Nuosėdų dalį užpila 5 cm.^{3} 4—5-N azoto rūgšties, prideda 0,5 cm.^{3} sauso PbO_2, mišinį virina 2—3 minutes. **Raudonai violetinė spalva= $HMnO_4$.**

Likusią nuosėdų dalį tirpina minimaliam karštos druskos rūgšties kieky, tirpalą virina, praskiedžia vandeniu ir paskui suleidžia su $[NH_4]CNS$. **Ryškiai raudona spalva rodys geležies esant.**

Filtratas.—$NaAlO_2$, Na_2CrO_4, $NaHZnO_2$.

Filtrato mažą dalį parūgština sieros rūgštimi iki silpnai rūgščios reakcijos, šaltą tirpalą suleidžia su eteru ir su keletu lašų 30% H_2O_2 tirpalo ir švelniai suplaka. **Mėlynas etero sluoksnio nudažymas rodys chromo esant**

Filtrato didesnę dalį parūgština konc. azoto rūgštimi, paskui pašarmina amoniaku ir šildo iki užvirs. **Baltos nuosėdos=$Al(OH)_3$.**

Sakytas nuosėdas nufiltruoja, tirpina minimaliam acto rūgšties kieky ir gautojo skystimo lašą deda ant alizarinu (alkoholiniu tirpalu) impregnuoto popierėlio, laiko tai amoniako garuose ir paskui džiovina. **Raudona dėmė ant alizarino popierėlio rodys aliuminio esant.**

Filtratą nuo $Al(OH)_3$ parūgština acto rūgštimi ir suleidžia su 1-N $K_4[Fe(CN)_6]$. **Baltos drumzlės** (keletui minučių praslinkus) = **$Zn_2[Fe(CN)_6]$.**

Pastabos prie trečiosios grupės analizio eigos.

* **§ 418.** Prie § 388.— (i) Amoniako tirpalo turi būti pridėta tiek, kad 10 cm^3 prisotinto H_2S-vandens atatiktų ne mažiau, kaip 1 $cm.^3$ 2-N amoniako tirpalo, be tų amoniako kiekių, kurie buvo suvartoti dirbamojo tirpalo neutralizacijos reakcijai; didesni amoniako kiekiai būtų kenksmingi.

(ii) Norint patikrinti, ar reagento — H_2S-vandens pakanka, galima atlikti toksai bandymas: ant filtruojamojo popierėlio deda dirbamojo mišinio (tiriamoji substancija $+NH_3+H_2S$) lašą, 1 cm. atstume deda praskiesto švino acetato tirpalo lašą; jei šių dviejų lašų zonų susidūrimo vietoj pasidaro juoda dėmė, tai reiškia esant H_2S-vandens perteklių.

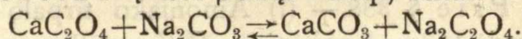
* **§ 419.** Prie §§ 391—398. — Fosforo rūgšties pašalinimas yra viena sunkiausiųjų analitinių operacijų. Geriausia ištirtas yra amonio acetato metodas (§§ 396—398), bet jis reikalauja labai tikslaus darbo: netinkamomis darbo sąlygomis tirpale gali likti fosforo rūgšties, geležies ir, antra vertus, į nuosėdas gali patekti (be geležies, aliuminio, chromo) dideli kiekiai tokių metalų, kaip, antai: Zn, Co, Ni, Mn, Ba ir t. t.*); normalioj darbo eigoj į nuosėdas pereina visa fosforo rūgštis, visa geležis ir beveik visas chromas bei aliuminis, o tirpale lieka pakankamai Co, Ni, Zn, Mn ir kitų metalų. Pažymėtina, kad geležies, chromo pašalinimas drauge su fosforo rūgštimi daro grupės III analizio eigą daug lengvesnę, nes grupės III analizio eigoj daugiausia komplikacijų susidaro kaip tik del šių (Fe, Cr) metalų.

Atliekant fosforo rūgšties atskyrimą, reikia § 236 filtratas (grupės III, IV, $V+H_2S$) gerai pavirinti, dihidrosulfidui-H_2S pašalinti; jei čia atsirastų sieros-S nuosėdos, jos turi būti nufiltruotos; to nepadarius, gali paskui susidaryti sieros rūgšties-H_2SO_4, oksidatoriams (Br_2, HNO_3) veikiant dihidrosulfidą-H_2S bei sierą-S.

* **§ 420.** Prie § 399.— (i) Virinant tiriamąjį tirpalą su soda, metalų daugumas patenka į nuosėdas karbonatų, oksidų,

*) Jei tirpalas būtų perdaug rūgštus, jame lieka fosforo rūgšties, geležies, aliuminio, chromo, o jei būtų pridėta perdaug amoniako, į nuosėdas patenka daug (be chromo, aliuminio, geležies) metalų.

hidroksidų pavidalu, o rūgštys (natrio druskų pavidalu) pereina į tirpalą. Taip, antai:



$$CaC_2O_4 + Na_2CO_3 \rightleftarrows CaCO_3 + Na_2C_2O_4.$$

Reakcija čia yra apverčiamoji, ir pusiausvira didelių sodos kiekių poveikiu nukrypsta pagal viršutinį iešmelį, kitaip sakant, nuosėdose mažai tebepalieka oksalato.

(ii) § 399 reakcijos sąlygomis, t. y. suleidžiant tiriamąjį tirpalą su kalcio nitratu - $Ca(NO_3)_2$, gali šiek tiek susidaryti nuosėdų ir nuo vynuogių rūgšties; tai paskui galės paveikti permanganatą, t. y. suardyti jo raudonai violetinę spalvą.

(iii) Labai praskiesto permanganato tirpalo spalva galės pranykti ir nėsant rūgštymų rūgšties, jei mišinys pastovės kiek ilgiau; tai įvyksta nešvarumo (organinių junginių, sulfidų ir t.t.) ir dulkių poveikiu. Taigi, atliekant rūgštymų rūgščiai identifikuoti reakciją, tenka atkreipti dėmėsio, idant vartojamieji indai, skystimai (ypač destiliuotas vanduo) būtų visai švarūs. Svarbu dar pažymėti, kad kalbamas mišinys (tiriamoji substancija + H_2SO_4 + + $KMnO_4$) būtinai reikia pašildyt iki 80° C, jei tik norima aptikti ir maži oksalato kiekiai (žiūr. § 848).

***§ 421.** Prie § 400. — Organiniai junginiai turi būti suardyti dar prieš atliekant fosforo rūgščiai pašalinti operaciją, nes kai kurie organiniai junginiai būtų kenksmingi sakytai operacijai.

***§ 422.** Prie § 402. — (i) Anhidridinis chromo sulfatas - $Cr_2(SO_4)_3$ ne labai gerai pasiduoda suardomas sodos tirpalo poveikiu*), todel žymi jo dalis gali likti netirpios substancijos pavidalu, tačiau lydomas ant magnezijos lovyčio drauge su natrio peroksidu - Na_2O_2 jis virsta tirpiu natrio chromatu - Na_2CrO_4.

Norint dabar aptikti chromą natrio peroksido - Na_2O_2 lydiny, reikalinga virinti jis su vandeniu labai ilgą laiką, kad visas natrio peroksidas būtų suardytas, nes paskui jis gali labai pakenkti chromo rūgšties reakcijai pagal § 369.

(ii) Bario sulfatas - $BaSO_4$ taip pat ne labai pigiai duodasi suardomas sodos tirpalo po-

*) Taip, antai, virinant 20 minutes 200 mgr. anhidridinio chromo sulfato - $Cr_2(SO_4)_3$ su 50 cm.^{3} 5-N Na_2CO_3 duodasi suardoma tik iki $^1/_8$ dalies paimtos netirpios substancijos.

veikiu, todel jo dalis gali likti netirpios substancijos pavidalu. Sulydinus ją su natrio peroksidu - Na_2O_2 ant magnezijos lovyčio, paveikus vandeniu gautąjį lydinį ir paskui visa sulei·dus su prask. sieros rūgštimi, bario sulfatas vėl bus nuosėdose. Tačiau bariui identifikuoti sakytų nuosėdų nepakanka ir be patikrinamosios reakcijos dar negalima galutinai nustatyti čia bario esant.

*§ **423.** Prie § 403.— Nikelio bei kobalto atskyrimo būdas nėra čia tobūlas. Ir iš tikrųjų: šių sulfidų yra keletas modifikacijų, jų tarpe yra tokios, kurios šiek tiek tirpsta 1-N druskos rūgšty. Kaip toli nueis šių sulfidų tirpimo procesas, pareina dar ir nuo to, kokių sulfidų yra drauge. Ypatingai žymaus poveikio turi čia geležies sulfidai: esant dideliems geležies sulfido kiekiams, nikelio sulfidas gali visiškai ištirpti 1-N druskos rūgšty.

Antra vertus, šalta 1-N druskos rūgštis per 5 minutes dažnai negali dar ištirpinti viso geležies sulfido, cinko sulfido, chromo hidroksido, kurių tam tikra dalis, tokiu būdu, lieka drauge su nikelio bei kobalto sulfidais.

Tačiau nors kobalto ir nikelio būtų nedaug (keletas miligramų), bendrai imant, reakcija jiems identifikuoti pasiseka čia*).

*§ **424.** Prie § 406.— (i) Reakcija: $Na_2O_2 + H_2O = 2NaOH + O$ vyksta karštam mišiny labai smarkiai, todel yra reikalo iš pradžių aušinti indas su dirbamuoju mišiniu. Kai rekcija jau eina prie galo, reikalinga visas mišinys gerai pavirinti natrio peroksido pėdsakams suardyti; to nepadarius, atliekama pagal § 408 chromui identifikuoti reakcija gali nepasisekti.

(ii) Jei § 406 operacija buvo vedama nikeliniame ar sidabriniame inde, nikelio ir sidabro pėdsakai gali pereiti į mišinį; jie liks tuomet nuosėdose drauge su $Fe(OH)_3$, $MnO_2.H_2O$**).

*) Atliekant reakciją su amonio rodanidu kobaltui aptikti ir esant dar geležies, reikia pridėti natrio dihidrodifosfato - $Na_2H_2P_2O_7$.

**) Esant reikalo aptikti nikelio pėdsakai § 406 nuosėdose, § 403 filtratą ($ZnCl_2$, $MnCl_2$, $FeCl_2$, $CrCl_3$, $AlCl_3$) veikia natrio peroksidu - Na_2O_2 porceleniniame inde; reikia tik turėti galvoj, kad į tirpalą pateks kiek aliuminio ir silicio iš porcelenos. Taigi, § 406 nuosėdos bus tinkamos nikelio pėdsakams aptikti, bet užtat filtratas bus jau užterštas aliuminio ir ne labai tiks tolesniam analiziui.

(iii) Prieš praskiedžiant dirbamąjį mišinį (tiriamoji substancija+$NaOH$+Na_2O_2) vandeniu, naudinga atlikti chromui identifikuoti benzidino reakciją pagal § 371. Ji gali būti čia labai ryški, kadangi chromato koncentracija, sulyginant, yra didelė. Kalbamajai reakcijai užteks viso labo 1 lašas tiriamojo mišinio.

***§ 425.** Prie §§ 409, 410. — (i) Jei chromo rūgšties nebūtų, nėra reikalo daryti § 409 nurodytų operacijų (garinimas su konc. HCl ir alkoholiu, virinimas su acto rūgštimi ir H_2O_2), chromo rūgščiai redukuoti; tuomet analizio eiga yra labai lengva: cinkas atskiriamas nuo aliuminio H_2S-vandeniu; filtratą suvartoja aliuminiui identifikuoti reakcijai; o nuosėdas (ZnS) tirpina prask. druskos rūgšty ir atlieka reakciją su $K_4[Fe(CN)_6]$ pagal § 274.

(ii) Analizio eiga pagal I. variantą (t. y. pagal § 409) yra tikresnė, nes cinkas gali būti aptiktas kaipo cinko sulfidas, o paskui dar galima atlikti cinkui identifikuoti reakcija su kalio geležies(II) heksacianidu; aliuminis ir chromas, nors jų būtų labai daug, čia nekliudys.

(iii) Analizio eiga pagal II. variantą tinka tuomet, kai aliuminio ir chromo nebūtų, sulyginant su cinku, labai daug.

***§ 426.** (i) Trečiosios analitinės grupės ištyrimas gali būti atliktas ir pagal kitas, visai skirtingas, negu tai nurodyta §§ 403—410, analizio eigas. Taip, antai, veikiant kalbamosios grupės metalų tirpalą amoniaku, galima (žiūr. § 264) suskirstyti visa grupė III į dvi dalis: grupė IIIA (Ni, Co, Zn, Mn) ir grupė IIIB (Cr, Al, Fe) Tačiau toksai metodas būtų ne labai tobūlas, kadangi grupės IIIB metalų hidroksidų ($Cr(OH)_3$, $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_3$) nuosėdos adsorbuoja grupės IIIA metalus (Ni, Co, Zn, Mn); ypač kenksmingas šiuo atžvilgiu yra chromo hidroksidas-$Cr(OH)_3$. Tam tikroms grupės III metalų koncentracijoms esant, beveik visas cinkas ir labai daug nikelio bei kobalto patenka į nuosėdas drauge su chromo, geležies, aliuminio hidroksidais, kai kalbamosios grupės metalų tirpalas bus suleistas su amoniaku.

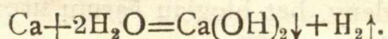
(ii) Trečios analitinės grupės analizis gali būti atliktas ir be sistemingos analizio eigos, kitaip sakant, beveik visi metalai galima aptikti tiesioginiu būdu „iš uždavinio“. Ypač tiktų čia reakcijos: nikeliui pagal § 289, kobaltui pagal §§ 301, 304, manganui pagal § 317, geležiai(II) pagal § 338, geležiai(III) pagal § 347, geležiai (bendrai) pagal § 350, chromui pagal § 371, aliuminiui pagal § 383. Tam tikroms metalų kombinacijoms esant, galima pavartoti ir kitos §§ 266—387 nurodytos reakcijos.

KETVIRTOJI GRUPĖ — KALCIS - Ca, STRONCIS - Sr, BARIS - Ba.

§ 427. Ketvirtosios analitinės grupės metalų jonai — $\overset{++}{Ca}$, $\overset{++}{Sr}$, $\overset{++}{Ba}$ — pasižymi tuo, kad jie sudaro netirpius karbonatus - $CaCO_3$, $SrCO_3$, $BaCO_3$; karbonatų nuosėdų pasidaro čia jau amonio karbonato - $[NH_4]_2CO_3$ poveikiu. Amoniakas - NH_3, amonio sulfidas - $[NH_4]_2S$, hidrosulfidas - H_2S, amonio chloridas - $[NH_4]Cl$ nuosėdų čia nebepadaro (skirtumas tarp ketvirtosios iš vieno šono ir pirmosios, antrosios bei trečiosios grupės iš kito šono). Antra vertus, nuo amonio karbonato - $[NH_4]_2CO_3$ nepasidaro penktosios grupės metalų karbonatų nuosėdų, jei tik tirpale būtų tokių amonio druskų, kaip, antai, amonio chloridas - $[NH_4]Cl$, amonio nitratas - $[NH_4]NO_3$.

Taigi, amonio karbonatas - $[NH_4]_2CO_3$ yra čia grupės reagentas.

§ 428. Metaliniai kalcis, stroncis, baris skaido vandenį; taip, antai:



$$Ca + 2H_2O = Ca(OH)_2\downarrow + H_2\uparrow.$$

Kalbamųjų metalų hidroksidai ne labai blogai tirpsta vandeny; tokie tirpalai turi stiprių šarmų tirpalų savybes.

Bendrai imant, kalcis, stroncis, baris yra gana panašūs vienas į kitą. Jų jonai yra divalenčiai — $\overset{++}{Ca}$, $\overset{++}{Sr}$, $\overset{++}{Ba}$. Jų druskos, oksidai bei hidroksidai lengvai ištirpsta, bendrai imant, druskos rūgšty - HCl, azoto rūgšty - HNO_3; išimtį sudaro sul-

fatai, silikatai, dalinai fluoridai ir kai kurios kitos druskos. Kai kurios druskos ištirpsta ir vandeny (chloridai, nitratai ir t. t.).

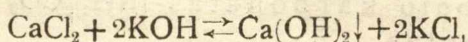
Įdomu sulyginti kalcio, stroncio, bario svarbiausiųjų (analitiniu atžvilgiu) junginių tirpingumai.

Žemiau dedamoj lentelėj tirpingumui (arti 20° C) išreikšti tirpalo nuošimčiais; kitaip sakant, patiekiamieji daviniai rodo, kiek yra substancijos gramų tirpalo 100 gramų.

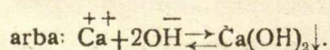
	Ba	Sr	Ca
Sulfatas	0,00023	0,0114	0,203
Chromatas	0,000337	0,122	14,2
Karbonatas	0,0027	0,0011	0,0013
Oksalatas	0,009	0,0046	0,0006
Oksidas	3,36	0,69	0,123
Fluoridas	0,121	0,039	0,004

KALCIS-Ca.

§ 429. Šarmų-NaOH, KOH veikimas.— Išskiria nuosėdas tik iš koncentruotų kalcio druskų tirpalų:



$$CaCl_2 + 2KOH \rightleftarrows Ca(OH)_2\downarrow + 2KCl,$$



arba: $\overset{++}{Ca} + 2\overset{-}{OH} \rightleftarrows Ca(OH)_2\downarrow$.

Kalcio hidroksido-$Ca(OH)_2$ savybės.— (i) Ne labai blogai tirpsta vandeny, bet blogiau šarmų tirpale*), gana gerai — amonio chlorido tirpale**).

Pastaba.— Kalio bei natrio šarmų tirpalai dažnai yra užteršti karbonatais — K_2CO_3 bei Na_2CO_3, todel jie gali išskirti kalcio karbonato-$CaCO_3$ nuosėdas.

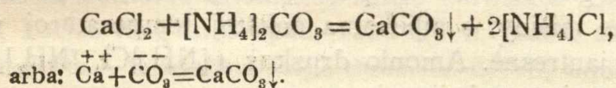
*) 20°C 0,5-N šarmų 1 litre ištirpsta kalcio hidroksido tik 26 mgr.

**) Galima manyti susidarant čia kompleksinių druskų: $2[NH_4]Cl.Ca(OH)_2$, $Ca(NH_3)_2Cl_2.2H_2O$ ir t t.

(ii) Kalcio hidroksido tirpalas rodo stipriai šarmingą reakciją*).

§ **430.** Amoniako veikimas.— Amoniako tirpalas tik tuomet išskiria nuosėdų, jei jis būna užterštas amonio karbonatu (CO_2 iš oro). O šiaip amoniakas per maža patiekia hidroksilo jonų - $\overset{-}{OH}$, kad kalcio hidroksido - $Ca(OH)_2$ tirpingumo sandauga būtų pasiekta**).

§ **431.** **Amonio karbonato veikimas.**— Išskiria baltą kalcio karbonatą - $CaCO_3$:



$$CaCl_2+[NH_4]_2CO_3=CaCO_3\downarrow+2[NH_4]Cl,$$

arba: $\overset{++}{Ca}+\overset{--}{CO_3}=CaCO_3\downarrow$.

Nuosėdų savybės.— (i) Ką tik pagamintos kalcio karbonato nuosėdos atrodo amorfės, bet pabuvusios (70°—80° C) virsta kristalinėmis.

(ii) Naujai pagamintos kalcio karbonato - $CaCO_3$ nuosėdos, gana gerai ištirpsta amonio chlorido poveikiu***) (ilgainiui iš tokių tirpalų vis delto išsiskiria šiek tiek nuosėdų). Bendrai, iš praskiestų kalcio tirpalų, kuriuose amonio chlorido yra daug, amonio karbonatas - $[NH_4]_2CO_3$ visai neišskiria nuosėdų****).

(iii) Lengvai ištirpsta acto rūgšty ir mineralinėse rūgštyse (HCl, HNO_3).

Pastaba.— Vartojamas laboratorijoj „amonio karbonatas" yra junginių: amonio karbonato - $[NH_4]_2CO_3$, amonio kar-

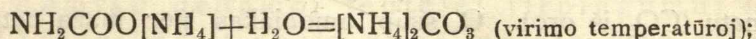
*) $Ca(OH)_2$ gerai susiskaido į jonus tik pirmoj disociacijos stadijoj: $Ca(OH)_2=Ca\overset{+}{(OH)}+\overset{-}{OH}$, o antroj disociacijos stadijoj: $Ca\overset{+}{(OH)}\rightleftarrows\overset{++}{Ca}+\overset{-}{OH}$, daug blogiau; ir iš tikrųjų: $\frac{[\overset{++}{Ca}].[\overset{-}{OH}]}{[Ca\overset{+}{(OH)}]}$ = const. = 0,08.

**) $[\overset{++}{Ca}].[\overset{-}{OH}]^2=3.10^{-6}$ (18° C).

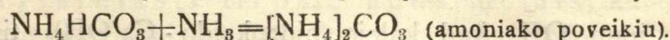
***) Galima manyti susidarant čia kompleksinių druskų.

****) Hidroksilaminas taip pat sutrukdo čia nuosėdų sudarymą.

bamato - $NH_2CO.O[NH_4]$, amonio hidrokarbonato - NH_4HCO_3, mišinys. Toksai mišinys veikia kalcio druskų tirpalą kiek blogiau*). Tačiau, dirbamąjį mišinį suleidus su mažu amoniako kiekiu ir pašildžius iki užvirs, amoniako karbonato priemaišos duodasi pašalinamos:



$$NH_2COO[NH_4]+H_2O=[NH_4]_2CO_3 \text{ (virimo temperatūroj);}$$

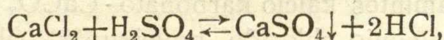


$$NH_4HCO_3+NH_3=[NH_4]_2CO_3 \text{ (amoniako poveikiu).}$$

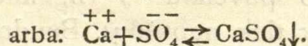
Ilgiau virinti amoniako karbonato tirpalas negalima, nes tuomet: $[NH_4]_2CO_3=NH_3\uparrow+[NH_4]HCO_3$.

R e a k c i j o s j a u t r u m a s.— Esant k a l c i o d a u g i a u, k a i p 0,25 m g r. 10 cm.³ t i r p a l o, n u o s ė d ų a t s i r a n d a net ir šaltame mišiny; o atliekama aukštoj temperatūroj reakcija yra dar jautresnė. Amonio druskos ($[NH_4]Cl$, $[NH_4]_2SO_4$, $[NH_4]NO_3$) mažina reakcijos jautrumą.

§ **432.** S u l f a t ų v e i k i m a s.— Praskiesta sieros rūgštis ir, bendrai, tirpūs sulfatai, išskiria, kuriam laikui praslinkus, iš ne labai praskiestų tirpalų baltas kristalines nuosėdas:



$$CaCl_2+H_2SO_4\rightleftarrows CaSO_4\downarrow+2HCl,$$

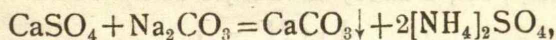


$$\text{arba: } \overset{++}{Ca}+\overset{--}{SO_4}\rightleftarrows CaSO_4\downarrow.$$

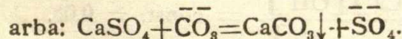
N u o s ė d ų s a v y b ė s. — (i) Nuosėdos ($CaSO_4.2H_2O$) šiek tiek tirpsta vandeny**), bet labai blogai tetirpsta alkoholy, todel, pridedant alkoholio prie kalcio sulfato tirpalo, tuojau atsiranda nuosėdų.

(ii) Ištirpsta karštame konc. amonio sulfato tirpale, pasidarant nepastoviai kompleksinei druskai ($[NH_4]_2[Ca(SO_4)_2]$); taip pat tirpsta konc. druskos rūgšty.

(iii) Lengvai duodasi paverčiamos karbonatu, jei bus paveiktos natrio ar kalio karbonatu:



$$CaSO_4+Na_2CO_3=CaCO_3\downarrow+2[NH_4]_2SO_4,$$



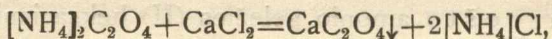
$$\text{arba: } CaSO_4+\overset{--}{CO_3}=CaCO_3\downarrow+\overset{--}{SO_4}.$$

---

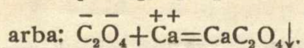
*) $CaCO_3$ gali ištirpti 15° C iki 0,117 gr. ($Ca(HCO_3)_2$ pavidalu) tirpalo 100 cm.³, jei dirbamasis mišinys bus prisotintas CO_2 (1 atmosferos slėgimu). Kalcio karbamatas ištirpsta vandeny visai neblogai.

**) Toksai tirpalas „gipso vandens“ pavadinimu vartojamas yra kaipo reagentas bariui, stronciui aptikti.

§ **433.** Amonio oksalato - $[NH_4]_2C_2O_4$ veikimas.— Išskiria labai smulkias baltas nuosėdas:



$$[NH_4]_2C_2O_4+CaCl_2=CaC_2O_4\downarrow+2[NH_4]Cl,$$



arba: $\overset{--}{C_2O_4}+\overset{++}{Ca}=CaC_2O_4\downarrow$.

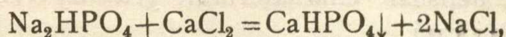
Nuosėdų savybės.— Labai menkai tetirpsta vandeny*) ir acto rūgšty, bet lengvai azoto rūgšty, druskos rūgšty.

Reakcijos jautrumas.— Reakcija duoda teigiamųjų nurodymų, dar kalcio esant 0,05 mgr. 10 cm.[3] tirpalo.

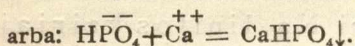
§ **434.** Kalcio chromato veikimas.— Iš karto nedaro nuosėdų net ir konc. tirpaluose; tik ilgesniam laikui praslinkus, atsiranda kristalinės kalcio chromato - $CaCrO_4$ nuosėdos, kurios lengvai ištirpsta vandeny ir prask. rūgštyse.

Pastaba.— Suleidžiant kalcio chromato - $CaCrO_4$ tirpalą su dideliu alkoholio pertekliumi, pasidaro geltonų kristalinių nuosėdų.

§ **435.** Natrio hidrofosfato - Na_2HPO_4 veikimas. — Neutraliuose tirpaluose padaro baltų nuosėdų:

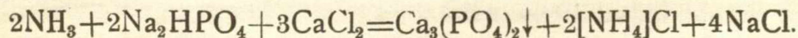


$$Na_2HPO_4+CaCl_2=CaHPO_4\downarrow+2NaCl,$$



arba: $\overset{--}{HPO_4}+\overset{++}{Ca}=CaHPO_4\downarrow$.

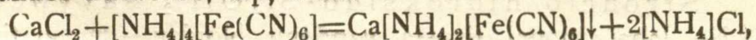
Pridedant amoniako, pasidaro dar mažiau tirpaus kalcio fosfato:



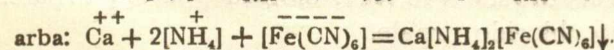
$$2NH_3+2Na_2HPO_4+3CaCl_2=Ca_3(PO_4)_2\downarrow+2[NH_4]Cl+4NaCl.$$

Pastaba. — Kalcio fosfatas, (o dar labiau kalcio hidrofosfatas) ištirpsta rūgštyse (HCl, HNO_3, CH_3CO_2H), šiek tiek tirpsta ir amonio chloride - $[NH_4]Cl$.

§ **436.** Amonio geležies (II) heksacianido - $[NH_4]_4[Fe(CN)_6]$ veikimas. — Išskiria labai smulkias baltas kristalines nuosėdas; taip, antai:



$$CaCl_2+[NH_4]_4[Fe(CN)_6]=Ca[NH_4]_2[Fe(CN)_6]\downarrow+2[NH_4]Cl,$$



arba: $\overset{++}{Ca}+2[\overset{+}{NH_4}]+[\overset{----}{Fe(CN)_6}]=Ca[NH_4]_2[Fe(CN)_6]\downarrow$.

Reakcijos atlikimas. — Labai silpnai rūgštus ar labai silpnai šarmingas**), vadinasi, beveik neutralus tiriamasis

*) Tokios, antai, druskos, kaip $ZnCl_2$, $MgCl_2$ kelia kalcio oksalato tirpingumą.

**) Nuo amoniako.

tirpalas (1 $cm.^3$) suleidžiamas su lygiu tūriu alkoholio. Po to visas mišinys laikomas temperatūroj 40^0 — 50^0 C ir veikiamas naujai paruošto amonio geležies (II) heksacianido tirpalo mažu kiekiu.

Jautrumas. — Reakcija duoda ryškių nurodymų, dar esant kalcio 0,001 mgr. tirpalo 1 $cm.^3$

Pastaba. — Magnis sakytos reakcijos sąlygomis taip pat daro nuosėdų, o baris—tik koncentruotuose tirpaluose. Stroncis nuosėdų čia nepadaro.

§ 437. Sausi kalcio nitratas-$Ca(NO_3)_2$, kalcio chloridas-$CaCl_2$ gerai ištirpsta absoliučiame etilo alkoholy (C_2H_5OH), jo mišiny su eteru, amilo ($C_5H_{11}OH$) alkoholy.

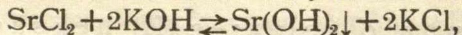
§ 438. Sausos reakcijos. — Kalcio druskos (ypač kalcio chloridas) nudažo liepsną rausvai ruda spalva*) (žiūr. §§ 56, 57). Žiūrint į kalcio liepsną pro kobalto stiklą, galima pastebėti silpna žalsvai pilka spalva.

Kalcio liepsnai charakteringi yra žybtelėjimai trumpam laikui.

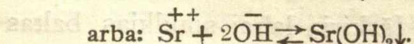
Kalcio spektras turi Na-linijos kairiajame šone raudoną liniją (622 $\mu\mu$) ir tokiame pat atokume iš dešiniojo šono žalią liniją (555 $\mu\mu$)**).

STRONCIS-Sr.

§ 439. Šarmų-KOH, NaOH veikimas. — Išskiria nuosėdas tik iš koncentruotų stroncio druskų tirpalų:



$$SrCl_2 + 2KOH \rightleftarrows Sr(OH)_2\downarrow + 2KCl,$$



arba: $\overset{++}{Sr} + 2\overset{-}{OH} \rightleftarrows Sr(OH)_2\downarrow$.

Stroncio hidroksido-$Sr(OH)_2$ savybės. — (i) Ne labai blogai tirpsta vandeny, blogiau—šarmų tirpale, gana gerai amonio chlorido tirpale.

---

*) Kalcio fosfatas, silikatas, sulfatas menkai tenudažo liepsną, todėl, atliekant kalcio sausas reakcijas, tenka sakytieji kalcio junginiai pakartotinai kaitinti redukcijos liepsnoj (žiūr. § 54) ir vilgyti druskos rūgštimi; kartais tenka jie suardyti, virinant su soda.

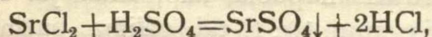
**) Čia turima galvoj kalcio oksido-CaO spektras; liepsnoj kalcio oksido pasidaro iš kalcio chlorido ar nitrato, vandens garų poveikiu.

(ii) Stroncio hidroksido tirpalas rodo stipriai šarmingą reakciją*).

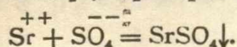
§ **440.** A m o n i a k o v e i k i m a s. — Neišskiria stroncio hidroksido - $Sr(OH)_2$ nuosėdų.

§ **441. Amonio karbonato veikimas.**— Reakcija vyksta čia analoginiu būdu, kaip ir su kalciu. Pasidaręs stroncio karbonatas ištirpsta acto rūgšty ir prask. mineralinėse rūgštyse (HCl, HNO_3); be to, b a r i o k a r b o n a t a s g e r o k a i t i r p s t a ir k o n c. a m o n i o c h l o r i d o t i r p a l u o s e.

§ **442. Sulfatų veikimas.** — Prask. sieros rūgštis ir, bendrai, tirpūs sulfatai išskiria smulkiai kristalines baltas nuosėdas:



$$SrCl_2 + H_2SO_4 = SrSO_4\downarrow + 2HCl,$$



$$\overset{++}{Sr} + \overset{--}{SO_4} = SrSO_4\downarrow.$$

P a s t a b a. — (i) Stroncio sulfato nuosėdų susidarymo procesas užtrunka g a n a i l g a i ir kartais reikalingas 12 valandų laikas, kad visas stroncio sulfatas išeitų į nuosėdas, kiek tai atatinka jo tirpingumą. Šildymas pagreitina šį procesą.

(ii) Alkoholis labai ryškiai pakelia reakcijos jautrumą (10 kartų).

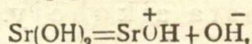
S t r o n c i o s u l f a t o s a v y b ė s. — (i) Labai blogai tetirpsta sieros rūgšty, amonio sulfate ir beveik visai netirpsta alkoholy.

(ii) Gerokai tirpsta konc. druskos rūgšty, konc. azoto rūgšty, citrinos rūgšty; šiek tiek tirpsta kalio, natrio, magnio, kalcio druskų tirpaluose.

(iii) Gana lengvai duodasi paverčiamas karbonatu, jei bus veikiamas kalio bei natrio karbonatu virimo temperatūroj.

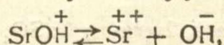
---

*) $Sr(OH)_2$ gerai susiskaido į jonus pirmoj disociacijos stadijoj:



$$Sr(OH)_2 = \overset{+}{SrOH} + \overset{-}{OH},$$

o antroj disociacijos stadijoj:

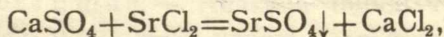


$$\overset{+}{SrOH} \rightleftarrows \overset{++}{Sr} + \overset{-}{OH},$$

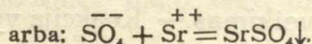
kiek blogiau; ir iš tikrųjų:

$$\frac{[\overset{++}{Sr}] \cdot [\overset{-}{OH}]}{[Sr\overset{-}{OH}]} = \text{const.} = 0,15.$$

§ 443. Reakcija su prisotintu kalcio sulfato tirpalu.— Kadangi kalcio sulfatas žymiai geriau tirpsta vandeny, kaip stroncio sulfatas, tai kalcio sulfato prisotintas tirpalas („gipso vanduo") *) padaro drumzlių stroncio druskų tirpaluose:



$$CaSO_4 + SrCl_2 = SrSO_4\downarrow + CaCl_2,$$



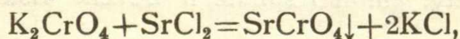
arba: $\overset{--}{SO_4} + \overset{++}{Sr} = SrSO_4\downarrow$.

Reacijos atlikimas. — Stroncio tirpalą suleidžia su 4—5 tūriais prisotinto kalcio sulfato tirpalo ir visa truputį virina. Esant stroncio, atsiranda baltų drumzlių (stroncio sulfato).

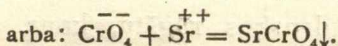
Jautrumas. — Dar 0,2 mgr. stroncio 1 $cm.^3$ mišinio duoda ryškių nurodymų. Tačiau, esant drauge kalciui, nitrato ar chlorido pavidalu, jautrumas nupuola; taip, antai, jei kalcio ir stroncio kiekių santykis būtų 10 : 1, tai galima pažinti tik 2 mgr. stroncio 1 $cm.^3$ tirpalo**).

Pastaba.— Ypač jautri yra sakytoji reakcija, jei tiriamame tirpale stroncis būtų stroncio acetato (o ne chlorido ar nitrato) pavidalu. Reikia tačiau pažymėti, kad kiek didesni palaidos acto rūgšties kiekiai kliudo reakcijai, nes tuomet, ir nėsant stroncio, gali atsirasti nuosėdų.

§ 444. Kalio chromato - K_2CrO_4 veikimas. — Išskiria iš neutralių stroncio tirpalų geltonas kristalines nuosėdas - $SrCrO_4$:



$$K_2CrO_4 + SrCl_2 = SrCrO_4\downarrow + 2KCl,$$



arba: $\overset{--}{CrO_4} + \overset{++}{Sr} = SrCrO_4\downarrow$.

Svarbu pažymėti, kad dichromatai ($K_2Cr_2O_7$, $Na_2Cr_2O_7$) tokiomis sąlygomis nuosėdų nepadaro.

Stroncio chromato savybės.— (i) Ištirpsta acto rūgšty ir amonio chloride (skirtumas tarp stroncio ir bario).

(ii) Labai blogai tetirpsta alkoholy.

---

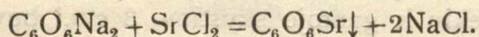
*) Viename litre tokio tirpalo esti arti 2 gramų $CaSO_4$ (žiūr. § 428).

**) Prisotinto kalcio sulfato vietoj galima pavartoti čia 0,25% amonio sulfato-$[NH_4]_2SO_4$ tirpalas. Vartojant šį tirpalą, galima aptikti dar 0,1 mgr. stroncio 1 $cm.^3$ mišinio; o jei mišiny būtų kalcio iki 10 kartų daugiau, kaip stroncio, galima aptikti stroncis tik tuomet, kai jo bus ne mažiau, kaip 2 mgr. 1 $cm.^3$ mišinio.

§ **445.** Reakcija su natrio rodizanatu-

CO-CO-C-ONa
| || . — Išskiria iš neutralių stroncio tirpalų
CO-CO-C-ONa

rausvas nuosėdas (skirtumas tarp stroncio ir kalcio):



$$C_6O_6Na_2 + SrCl_2 = C_6O_6Sr\downarrow + 2NaCl.$$

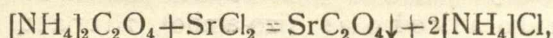
Esant stroncio mažiems kiekiams, atsiranda čia tik raudona spalva.

Reakcijos atlikimas. — Draug su stronciu esant bario ir švino, kurie sudaro su natrio rodizanatu taip pat rausvos spalvos nuosėdas, reakciją stronciui identifikuoti atlieka šitaip: ant filtruojamojo popierėlio deda neutralaus tiriamojo skystimo 1 lašą, o paskui kalio chromato - K_2CrO_4 tirpalo 1 lašą; baris ir švinas tuomet bus fiksuoti chromatų pavidalu; jei dabar būtų užlašinta natrio rodizanato tirpalo, tai, stroncio esant, atsiranda rausva stroncio rodizanato dėmė.

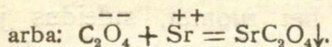
Jautrumas. — 1 cm.^{3} tiriamojo tirpalo esant 0,07 mgr. stroncio (net ir drauge su dideliais bario kiekiais), reakcija duoda ryškių nurodymų. Kalcis čia nekliudo.

Pastaba. — Natrio rodizanato tirpalas yra nepastovus, todel reakcijai reikia vartoti naujai pagamintas reagento tirpalas. Ypatingai kenksminga būtų čia acto rūgštis.

§ **446.** Amonio oksalato - $[NH_4]_2C_2O_4$ veikimas. — Išskiria smulkias baltas nuosėdas:



$$[NH_4]_2C_2O_4 + SrCl_2 = SrC_2O_4\downarrow + 2[NH_4]Cl,$$



arba: $\overset{--}{C_2O_4} + \overset{++}{Sr} = SrC_2O_4\downarrow.$

Nuosėdų savybės. — Labai menkai tetirpsta vandeny, kiek geriau — acto rūgšty.

Pastaba. — Kiek yra jautri sakytoji reakcija*), rodo tokie pavyzdžiai **).

(i) 0,05-N stroncio chlorido tirpalas buvo suleistas su lygiu 0,5-N kalio sulfato tirpalo tūriu. Mišinys buvo užvirintas, palaikytas 5 minutes ir paskui nufiltruotas. Filtrato 3 cm.^{3}

*) Bendrai imant, ši reakcija duoda teigiamųjų nurodymų, jei stroncio koncentracija yra ne mažesnė, kaip $^1/_{10000}$.

**) Pagal R. B. Corey ir H. W. Rogers.

buvo suleista su 0,5-N amonio oksalato 2 cm.^{3}; 10 minučių praslinkus, atsirado baltų nuosėdų (SrC_2O_4), kurių kiekis, dar 10 min. praslinkus, pasiekė beveik 5 mgr.

(ii) Anksčiau sakyto *filtrato* dalis buvo praskiesta lygiu vandens kiekiu ir gautojo skystimo 3 cm.^{3} buvo vėl suleista su 2 cm.^{3} amonio oksalato; 20 minučių praslinkus, atsirado kiek baltų nuosėdų (SrC_2O_4).

(iii) *To pat filtrato dalis buvo praskiesta 2 dalimis vandens ir gautas skystimas vėl buvo suleistas su amonio oksalatu. Nuosėdų (nedidelių) atsirado, tik 40 min. praslinkus.*

§ 447. *Natrio hidrofosfato*-Na_2HPO_4 *veikimas.* — Reaguoja su stronciu lygiai taip pat, kaip ir su kalciu.

§ 448. *Sausas kalcio nitratas*-$Ca(NO_3)_2$ (*bet ne kalcio chloridas*-$CaCl_2$) labai blogai tetirpsta absoliučiame etilo alkoholy*), amilo (virimo temperatūros 130°) alkoholy.

Pastaba. — Kadangi sausas kalcio nitratas tirpsta ir absol. etilo alkoholy ir amilo alkoholy, tai galima atskirti stroncio nitratas nuo kalcio nitrato, pavartojus absol. etilo alkoholį ar amilo alkoholį. Jei būtų pavartotas *etilo alkoholis*, labai svarbu, kad jis *tikrai būtų „absoliutus“ ir kad nitratų mišinys tikrai būtų sausas.* Jei būtų pavartotas *amilo alkoholis* (izo-amilo), *nitratų mišinys gali būti kiek drėgnas*; bet tuomet, suleidus jį su amilo alkoholiu, *reikia visa virinti ilgesnį laiką, vis pridedant naujas amilo alkoholio porcijas*; tokiu būdu bus pašalintas visas drėgnumas.

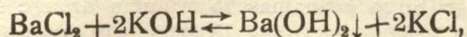
§ 449. Sausos reakcijos. — *Stroncio druskos* (ypač stroncio chloridas) nudažo liepsną *karmino raudona spalva* (žiūr. §§ 56, 57). Žiūrint į stroncio liepsną pro kobalto stiklą, galima pastebėti violetinė spalva, o pro indigo sluoksnį — ryškiai raudona.

*) 1 gramas sauso stroncio nitrato ištirpsta 6068 gram. absol. alkoholio 16° C.

Stroncio spektras turi arti Na-linijos stipriai oranžinę liniją (602 μμ), o Na-linijos dešiniame šone — vieną mėlyną liniją (461 μμ) *).

BARIS - Ba.

§ 450. Šarmų - KOH, NaOH veikimas. — Išskiria nuosėdas tik iš labai koncentruotų bario druskų tirpalų:



$$BaCl_2 + 2KOH \rightleftarrows Ba(OH)_2\downarrow + 2KCl,$$



arba: $\overset{++}{Ba} + 2\overset{-}{OH} \rightleftarrows Ba(OH)_2\downarrow.$

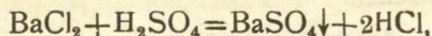
Bario hidroksido - $Ba(OH)_2$ savybės. — (i) Pusėtinai tirpsta vandeny.

(ii) Bario hidroksido tirpalas rodo stipriai šarmingą reakciją **).

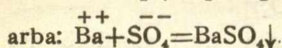
§ 451. Amoniako veikimas. — Neišskiria bario hidroksido - $Ba(OH)_2$ nuosėdų.

§ 452. Amonio karbonato veikimas. — Reakcija čia vyksta analoginiu būdu, kaip ir su kalciu. Pasidaręs bario karbonatas ištirpsta acto rūgšty ir praskiestose mineralinėse rūgštyse (HCl, HNO_3); be to, bario karbonato gerokai ištirpsta ir konc. amonio chlorido tirpaluose.

§ 453. Sulfatų veikimas. — Prask. sieros rūgštis ir, bendrai, tirpūs sulfatai išskiria labai smulkias baltas nuosėdas:



$$BaCl_2 + H_2SO_4 = BaSO_4\downarrow + 2HCl,$$

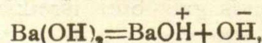


arba: $\overset{++}{Ba} + \overset{--}{SO_4} = BaSO_4\downarrow.$

---

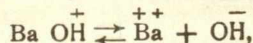
*) Čia turima galvoj stroncio oksido-SrO spektras.

**) $Ba(OH)_2$ gerai susiskaido į jonus pirmoj disociacijos stadijoj:



$$Ba(OH)_2 = \overset{+}{BaOH} + \overset{-}{OH},$$

o antroj disociacijos stadijoj:



$$Ba\overset{+}{OH} \rightleftarrows \overset{++}{Ba} + \overset{-}{OH},$$

kiek blogiau; ir iš tikrųjų:

$$\frac{[\overset{++}{Ba}] \cdot [\overset{-}{OH}]}{[Ba\overset{+}{OH}]} = const. = 0,2.$$

P a s t a b a.— (i) Bario sulfato nuosėdų atsiranda t u o j a u, nors tiriamasis tirpalas ir būtų labai praskiestas.

(ii) Bario sulfatas labai menkai tetirpsta vandeny, o dar blogiau praskiestuose sulfatų tirpaluose; šiek tiek ištirpsta konc. druskos rūgšty, konc. azoto rūgšty, konc. sieros rūgšty*).

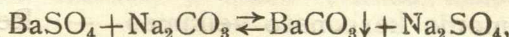
(iii) Bario sulfatas s u n k i a u, sulyginant su stroncio sulfatu, duodasi suardomas natrio ar kalcio karbonato poveikiu.

P a v y z d i s.

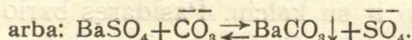
Bario sulfato 1 gr. buvo virinamas 15 minučių drauge su 50 cm.^{3} vandens ir 30—35 gr. kristalinės sodos ($Na_2CO_3 . 10H_2O$), vis pridedant vandens (pastoviam mišinio tūriui palaikyti). Mišinys buvo paskui nufiltruotas, o perplautos vandeniu liekanos buvo tirpinamos (ant filtro) rūgštyse. Operaciją užbaigus, vis delto l i k o n e i š t i r p u s i o s s u b s t a n c i j o s ($BaSO_4$) 5—10 mgr.**)

Tačiau kartojant bario sulfato - $BaSO_4$ ir sodos - Na_2CO_3 mišinio virinimą keletą sykių ir kiekvieną sykį nupilant (per filtrą) bei išplaunant pasidarusio natrio sulfato - Na_2SO_4 tirpalą, bario sulfatas galima visiškai suardyti.

Reakcija vyksta čia pagal schemą***):



$$BaSO_4 + Na_2CO_3 \rightleftarrows BaCO_3\downarrow + Na_2SO_4,$$



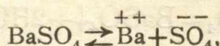
arba: $BaSO_4 + \overline{\overline{CO}}_3 \rightleftarrows BaCO_3\downarrow + \overline{\overline{SO}}_4$.

---

*) Ypač sklandžiai ištirpsta karštoj konc. sieros rūgšty; čia tarp kita ko pasidaro tirpaus, kiek lakaus junginio — $H_2[Ba(SO_4)_2]$. Praskiedžiant tokius tirpalus, vėl atsiranda nuosėdų.

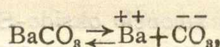
**) Pagal A. A. Noyes ir W. C. Brag.

***) Atmetant tąją minimalią sulfato jonų koncentraciją, kuri susidaro del ištirpusio bario sulfato:



$$BaSO_4 \rightleftarrows \overset{++}{Ba} + \overline{\overline{SO}}_4,$$

ir tąją minimalią karbonato jonų koncentraciją, kuri susidaro del ištirpusio bario karbonato:



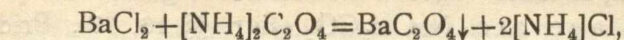
$$BaCO_3 \rightleftarrows \overset{++}{Ba} + \overline{\overline{CO}}_3,$$

nagrinėjamos sistemos pusiausviros stovis gali būti išreikštas lygtimi:

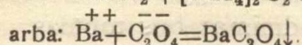
$$\frac{[\overline{\overline{CO}}_3]}{[\overline{\overline{SO}}_4]} = const. = 4.$$

Kitaip sakant, sulfato jonų (iš pasidariusio Na_2SO_4) koncentracija - $[\overline{\overline{SO}}_4]$ turi būti 4 kartus mažesnė, kaip karbonato jonų (iš pridėto Na_2CO_3) koncentracija - $[\overline{\overline{CO}}_3]$. Vadinasi, čia reikalingas yra didelis sodos perteklius, kad galėtų susidaryti natrio sulfato (iš $BaSO_4$ nuosėdų).

§ 454. Amonio oksalato - $[NH_4]_2C_2O_4$ veikimas. — Iš ne labai praskiestų tirpalų išskiria baltas nuosėdas:



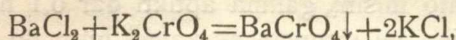
$$BaCl_2+[NH_4]_2C_2O_4=BaC_2O_4\downarrow+2[NH_4]Cl,$$



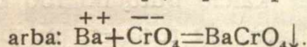
arba: $\overset{++}{Ba}+\overset{--}{C_2O_4}=BaC_2O_4\downarrow$.

N u o s ė d ų s a v y b ė s. — Menkai tetirpsta vandeny; gana gerai — acto rūgšty.

§ 455. Kalio chromato - K_2CrO_4 veikimas. — Išskiria iš neutralių arba acto rūgštimi parūgštintų bario tirpalų geltonas kristalines nuosėdas:



$$BaCl_2+K_2CrO_4=BaCrO_4\downarrow+2KCl,$$

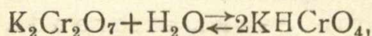


arba: $\overset{++}{Ba}+\overset{--}{CrO_4}=BaCrO_4\downarrow$.

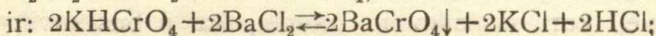
B a r i o c h r o m a t o s a v y b ė s. — Labai menkai tetirpsta šaltame vandeny, kiek geriau — verdančiame vandeny; labai menkai tetirpsta acto rūgšty, bet gerai — druskos rūgšty, azoto rūgšty.

R e a k c i j o s j a u t r u m a s. — Reakcija yra labai jautri, tačiau kiek didesni stroncio kiekiai kliudo: atsiranda nuosėdų ($SrCO_4$) ir nėsant bario, jei tik nebūtų pridėta acto rūgšties.

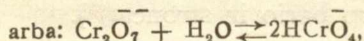
§ 456. Kalio dichromato - $K_2Cr_2O_7$ veikimas. — Kalio dichromatas - $K_2Cr_2O_7$ vandeniniame tirpale veikia čia kaip kalio hidrochromatas - $KHCrO_4$ (žiūr. § 363):



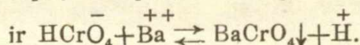
$$K_2Cr_2O_7+H_2O\rightleftarrows 2KHCrO_4,$$



ir: $2KHCrO_4+2BaCl_2\rightleftarrows 2BaCrO_4\downarrow+2KCl+2HCl$;



arba: $\overset{--}{Cr_2O_7}+H_2O\rightleftarrows 2H\overset{-}{CrO_4}$,



ir $H\overset{-}{CrO_4}+\overset{++}{Ba}\rightleftarrows BaCrO_4\downarrow+\overset{+}{H}$.

P a s t a b a. — Reakcija čia n e i n a i k i g a l o. Iš tikrųjų, čia pasidaro palaidos druskos rugšties, kuri tirpina bario chromato - $BaCrO_4$ nuosėdas; kitaip sakant, hidrogeno jonai - $\overset{+}{H}$ veikia bario chromatą, kad vėl susidarytų hidrochromato anionai - $H\overset{-}{CrO_4}$ *).

---

*) Nors čia jonų sandauga:

$$\left[\overset{--}{Ba}\right].\left[\overset{--}{CrO_4}\right]=const.=2.10^{-10},$$

yra gana mažas dydis, tačiau užsilikę tirpale chromato jonai - $\overset{--}{CrO_4}$, esant

Hidrogeno jonų koncentracijai sumažinti (kitaip sakant, druskos rūgščiai neutralizuoti) galima čia pavartoti natrio acetato-$NaCH_3CO_2$ (žiūr. §§ 16, 17). Pridėjus čia pakankamai natrio acetato, nusodinimas bus tobūlas.

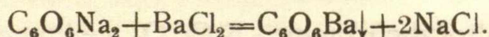
Nuosėdų savybės. — Kalio dichromato-$K_2Cr_2O_7$ lygiai, kaip ir kalio chromato-K_2CrO_4 sudarytos nuosėdos labai menkai tetirpsta paprastoj temperatūroj vandeny bei acto rūgšty, o ypač jei bus pridėta alkoholio.

Reakcijos jautrumas.— Vartojant kalcio dichromato ir natrio acetato mišinį, galima aptikti dar 0,1 mgr. bario 10 cm.^{3} tirpalo; tačiau, jei stroncio ar kalcio būtų iki 150 kartų daugiau, kaip bario, galima aptikti bario tik tuomet, jei jo bus arti 2 mgr. 10 cm.^{3} tirpalo.

§ 457. Reakcija su natrio rodizanatu-

CO - CO - C - ONa
| ||
CO - CO - C - ONa

. — Išskiria iš neutralių bario tirpalų rausvas nuosėdas, o esant bario tik labai mažiems kiekiams, vien nudažo mišinį raudonai:



$$C_6O_6Na_2 + BaCl_2 = C_6O_6Ba\downarrow + 2NaCl.$$

Reakcijos atlikimas.— Ant filtruojamojo popierėlio uždeda tiriamojo skystimo ir paskui natrio rodizanato tirpalo (žiūr. § 445 pastabą). Bario esant, atsiranda rausva dėmė, kuri išsilaiko ir tuomet, kai ji bus suvilgyta prask. druskos rūgštimi (skirtumas tarp bario ir stroncio)*).

---

hidrogeno jonų - $\overset{+}{H}$ didelei koncentracijai, dalinai asociuojasi į hidrochromato jonus - $H\overline{CrO_4}$, kadangi disociacijos: $H\overline{CrO_4} = \overset{+}{H} + \overline{\overline{CrO_4}}$,

konstanta: $$\frac{[\overset{+}{H}].[\overline{\overline{CrO_4}}]}{[H\overline{CrO_4}]} = const. = 6.10^{-7},$$

yra gana mažas skaičius.

Tokiu būdu, hidrogeno jonų - $\overset{+}{H}$ poveikiu pranyks chromato jonų dalis, ir tuomet bario chromato - $BaCrO_4$ tirpingumo sandaugai atstatyti turės ištirpti bario chromato nuosėdų dalis.

*) Suvilginant rodizanato dėmę prask. druskos rūgštimi, stroncio rodizanato spalva pranyksta.

Jautrumas.— Si reakcija yra labai jautri; stroncis ir kalcis čia nekliudo.

Pastaba.— Bario rodizanato nuosėdos langvai ištirpsta jau prask. druskos rūgšty.

§ 458. Natrio hidrofosfato-Na_2HPO_4 veikimas.— Reaguoja su bariu lygiai taip pat, kaip ir su kalciu.

§ 459. Sausi bario nitratas-$Ba(NO_3)_2$, bario chloridas-$BaCl_2$ netirpsta absoliučiame etilo alkoholy, amilo alkoholy.

§ 460. Sausos reakcijos.— Bario druskos (ypač bario chloridas) nudažo liepsną gelsvai žalia spalva (žiūr. §§ 56, 57).

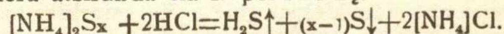
Bario spektras turi keletą žalių linijų (554—510 μμ) Na—linijos dešiniame šone.

KETVIRTOSIOS ANALITINĖS GRUPĖS ATSKYRIMAS.

§ 461. Atpalaiduotas nuo pirmųjų trijų analitinių grupių (žiūr. § 388) tiriamasis skystimas sukoncentruojamas iki mažo tūrio (4—6 cm.[3]) *), paskui suleidžiamas su 2 — 3 cm.[3] konc. druskos rūgšties; visas mišinys dadar truputį virinamas, o paskui filtruojamas. Į nuosėdas patenka palaida siera, event. arseniko sulfidas, **) o į filtratą—grupės IV ir V ir dar amonio druskos. Tokiu būdu gautas filtratas garinamas sausai ir sausa substancija paskui

*) Kadangi kai-kurie trečiosios anatitinės grupės metalai (ypač Ni, Mn, Zn) vis delto § 388 operacijų eigoj galėjo likti tirpale, tai naudinga būtų, koncentruojant § 388 filtratą, pridėti dar truputį amoniako (koncentruoto) ir H_2S-vandens, visas mišinys vėl išgarinti iki mažo tūrio ir, atsiradus nuosėdų, visa filtruoti. Nuosėdos tenka prijungti prie trečiosios analitinės grupės nuosėdų, t. y. § 388 nuosėdų, o filtratas (grupės IV ir V) garinti ir toliau vartoti §§ 461—474 operacijoms.

**) Siera atsiranda čia iš polisulfidų:



$$[NH_4]_2S_x + 2HCl = H_2S\uparrow + (x-1)S\downarrow + 2[NH_4]Cl.$$

Arseniko sulfido (o kartais ir stibio sulfido) atsiranda čia tuomet kai, nusodinant grupės II sulfidus, nebuvo pakankamai veikiama H_2S-vandeniu, Tačiau tai nesudaro jokių komplikacijų, ir arsenikas bei stibis galima labai lengvai aptikti šioj vietoj.

dar kaitinama (atsargiai, kad neištikštų!) ant smėlio pirties ir pagaliau stačiai ant liepsnos, kol bus beveik visai pašalintos amonio druskos, vadinasi, kol dar eis amonio druskų dūmai. Po to liekanos apipilamos 5—10 cm.^{3} vandens ir 2-N druskos rūgšties keleto lašų mišiniu, visa masė gerai maišoma stikline lazdele ir pagaliau filtruojama.

Filtratas suleidžiamas su konc. amoniaku iki silpnai šarmingos reakcijos, paskui su 5—10 lašais 2-N amonio chlorido ir pagaliau su 2-N amonio karbonatu (5—8 cm.^{3}). Visas mišinys šildomas iki užvirs, laikomas 15—20 min. užkimštame mėgintuvėly, paskui vėl šildomas iki užvirs ir pagaliau filtruojamas, o nuosėdos ant filtro perplaunamos šaltu vandeniu.

Nuosėdos.— $BaCO_3$, $SrCO_3$, $CaCO_3$ (grupė IV); be to, čia gali būti ir magnio nedideli kiekiai*).

Filtratas.— Mg, K, Na, Li (grupė V).

KETVIRTOSIOS ANALITINĖS GRUPĖS IŠTYRIMAS.

§ 462. Bario atskyrimas ir identifikavimas. — § 461 nuosėdas ($BaCO_3$, $SrCO_3$, $CaCO_3$) tirpina ant filtro karštoj konc. acto rūgšty, pakartotinai veikdami vienu ir tuo pačiu reagento kiekiu. Gautąjį skystimą išgarina beveik sausai**), liekanas veikia 2 cm.^{3} 2-N acto rūgšties, paskui 5 cm.^{3} 2-N amonio acetato ir visa šildo iki užvirs. Karštą skystimą suleidžia dabar su 1 cm.^{3} 2-N kalio chromato - K_2CrO_4, dėdami šio reagento lašais ir visą laiką suplakdami mišinį. Pagaliau mišinį užvirina (mėgintuvėly). Geltonos nuosėdos rodys bario esant; drauge su bario chromatu - $BaCrO_4$ gali čia susidaryti kiek stroncio chromato - $SrCrO_4$ nuosėdų.

---

*) Kadangi, atskiriant grupę IV nuo grupės V, buvo įvesta į dirbamąjį mišinį sulyginant maža amonio chlorido, tai kartu su grupės IV karbonatais galėjo patekti į nuosėdas kiek magnio (oksikarbonato pavidalu); tačiau ir tokiomis sąlygomis filtrate turėjo likti gana žymūs magnio kiekiai. Dideli amonio chlorido kiekiai galėtų čia smarkiai pakenkti, nes tuomet didelė kalcio, stroncio, bario dalis (o kartais ir visas jų kiekis) lieka tirpale.

**) Liekanos gali būti drėgnos, bet palaido skystimo čia neturi likti; antra vertus, dirbamoji substancija čia neturi būti kaitinama.

Visą mišinį dabar filtruoja; filtratas turi būti šviesiai oranžinės (kad ir labai silpnos) spalvos; jei filtratas būtų bespalvis, tai vėl suleidžia jį su mažu 2-N kalio chromato - K_2CrO_4 kiekiu (kad susidarytų K_2CrO_4 mažas perteklius) ir, visa užvirinę, vėl filtruoja*).

Nuosėdos.— $BaCrO_4$, event. stroncio pėdsakai.

Filtratas. — Stroncis, kalcis, event. magnio nedideli kiekiai.

§ 463. Bario patikrinimas**).— § 462 nuosėdas perplauna 2—3 kartus šaltu vandeniu, paskui pakartotinai veikia ant filtro mažu karštos druskos rūgšties kiekiu; surinktąjį skystimą garina sausai, stropiai vengdami kaitinimo, o liekanas veikia 1 cm.^{3} 2-N acto rūgšties ir 2—3 cm.^{3} 2-N amonio acetato; dabar visa šildo ir paskui suleidžia su 0,5 cm.^{3} 2-N kalio chromato - K_2CrO_4. Geltonos nuosėdos rodys čia bario esant; stroncio chromato nuosėdų čia nebepasidaro.

Stroncio ir kalcio identifikavimas.

I. Variantas.

§ 464. Stroncio atskyrimas ir identifikavimas. — § 462 filtratą suleidžia su konc. amoniaku, pridėdami reagento lašais iki silpnai šarmingos reakcijos, ir mišinį užvirina; esant bent kiek didesniems stroncio kiekiams, atsiranda geltonų drumzlių ($SrCrO_4$). Dabar visa suleidžia su amonio karbonato pertekliumi ir su 5—10 lašais 2-N amonio chlorido, šildo iki užvirs, laiko 15—20 min. užkimštame mėgintuvėly, paskui vėl šildo iki užvirs ir pagaliau filtruoja, o nuosėdas ($SrCO_3$, $CaCO_3$), perplauna ant filtro šaltu vandeniu ir ištirpina mažiausiame acto rūgšties kieky. Paruoštame tokiu būdu sky-

*) Filtruoti čia reikia ir tuomet, kai drumzlių net visai nematyti. Nuosėdos yra čia taip smulkios, kad jos gali pereiti ir per filtruojamąjį popierį, todel čia geriau tiktų užgrūdytas filtras (sakysime, firmos Schleider & Schüll Nr. 575).

**) Baris gali būti patikrintas čia dar ir tokiu būdu: magnezijos lazdelę ar platinos vielą mirko konc. druskos rūgšty, paskui paliečia ją § 462 nuosėdas ($BaCrO_4$) ir įneša į degyklos liepsną; gelsvai žalia liepsnos spalva rodys bario esant.

stime gali būti kalcis bei stroncis acetatų pavidalu.

Gautojo skystimo vieną dalį garina beveik sausai, tirpina vandeny, paskui suleidžia su gipso vandeniu (4 tūriais) ar su 0,25% amonio sulfato (1 tūriu) ir virina. Esant stroncio, atsiranda, kuriam laikui praslinkus, baltų drumzlių*).

§ 465. Kalcio identifikavimas. — (i) Antrą dalį gautojo pagal § 464 skystimo ($Sr(CH_3CO_2)_2$, $Ca(CH_3CO_2)_2$) suleidžia su amoniaku ir amonio sulfato tirpalu, visa virina keletą minučių, paskui laiko 15 — 20 minučių ir pagaliau filtruoja. Filtratą praskiedžia 3 kartus vandeniu ir suleidžia su puse 0,5N amonio oksalato - $[NH_4]_2C_2O_4$ tirpalo tūrio. Esant kalcio, atsiranda, 15 min. praslinkus, baltų kristalinių nuosėdų ($CaC_2O_4.H_2O$) **).

(ii) Kalcis galima identifikuoti dar ir tokiu būdu.

Ištirpinę § 359 nuosėdas ($BaCO_3$, $SrCO_3$, $CaCO_3$) acto rūgšty, tirpalo dalį suleidžia su amonio sulfato - $[NH_4]_2SO_4$ tirpalu ir su amoniaku, visa virina keletą minučių, paskui laiko 15—20 minučių ir pagaliau filtruoja. Filtratą praskiedžia 3 kartus vandeniu ir suleidžia su puse 0,5-N amonio oksalato - $[NH_4]_2C_2O_4$ tūrio. Baltos kristalinės nuosėdos ($CaC_2O_4.H_2O$) rodys kalcio esant.

(iii) Kalciui identifikuoti labai gerai tinka ir reakcija su amonio geležies(II) heksacianidu - $[NH_4]_4[Fe(CN)_6]$.

Reakcijai atlikti gautojo pagal § 464 skystimo ($Sr(C_2H_3O_2)_2$ $Ca(C_2H_3O_2)_2$) dalį neutralizuoja amoniaku, paskui suleidžia su puse alkoholio tūrio. Visą mišinį šildo iki 40°—50°C ir pila jin truputį naujai paruošto amonio geležies(II) heksacianido - $[NH_4]_4[Fe(CN)_6]$ tirpalo. Baltos nuosėdos rodys kalcio esant.

*) Jei kalcio būtų 10 kartų daugiau, kaip stroncio, tai reakcija čia pasiseka tik tuomet, kai stroncio bus ne mažiau, kaip 2 mgr. 1 cm.³, o esant kalcio daugiau, reakcijos jautrumas bus dar mažesnis.

**) Kalciui šioj vietoj patikrinti mirko platinos vielą ar magnezijos lazdelę konc. druskos rūgšty, paskui paliečia jąja surinktas ant filtro oksalato nuosėdas ir įneša į degyklos liepsną; rusvai raudona liepsnos spalva rodys kalcio esant. Čia reikia būtinai atlikti kalciui patikrinti reakcija, nes nuosėdose gali būti ir magnio oksalato.

Reikalinga tačiau pažymėti, kad magnis taip pat duoda čia nuosėdų, todel prieš atliekant sakytąją reakciją, jis turi būti visai pašalintas; tai lengva bus pasiekti, jei išskiriant karbonatų nuosėdas (amoniako ir amonio karbonato poveikiu § 461 ar § 464 operacijų eigoj) bus pridėta kiek daugiau amonio chlorido - $[NH_4]Cl$ (iš viso 1—2 cm.^{3})*).

II. Variantas.

§ 466. Stroncio atskyrimas. — § 462 filtratą suleidžia su konc. amoniaku iki neutralios ar silpnai šarmingos reakcijos, paskui prideda dar 1—2 cm.^{3} perteklių, visa šildo iki 60^0—70^{0}C ir paskui suleidžia su 5 cm.^{3} 95% C_2H_5OH, dėdami reagento nedidelėmis porcijomis (po 1—2 cm.^{3}) ir kiekvieną kartą suplakdami mišinį. Dabar dirbamąją substanciją aušina (po vandentiekio kranu) ir paskui laiko 5 min. Stroncis išsiskiria čia geltonų kristalinių nuosėdų pavidalu. Jei nuosėdų būtų daug, deda dar 2 cm.^{3} 2-N kalio chromato - K_2CrO_4 tirpalo, 5 cm.^{3} 95% C_2H_5OH, mišinį suplaka ir laiko 5 min. Pagaliau visa filtruoja per užgrūdytą filtrą ir duoda visam skystimui nuvarvėti iki galo, tačiau nuosėdų neplauna vandeniu, kadangi stroncio chromatas gerokai tirpsta vandeny. Nuosėdoms perplauti galima pavartoti alkoholis.

Nuosėdose — stroncis ir bario bei kalcio pėdsakai, o filtrate — kalcis, event. magnio maži kiekiai ir stroncio pėdsakai.

§ 467. Stroncio patikrinimas**). — § 466 nuosėdas pakartotinai veikia ant filtro vienu ir tuo pačiu karšto vandens kiekiu (3—4 cm.^{3}). Gautąjį skystimą suleidžia su 1 cm.^{3} 1-N natrio karbonato - Na_2CO_3 ir 4 cm.^{3} 3-N kalio oksalato - $K_2C_2O_4$ ir visą mišinį švelniai virina keletą minučių porceleninėj lėkštelėj (apvožus ją laikrodžio stiklu), o paskui filtruoja karštą.

---

*) Jei 2-N amonio chlorido būtų pridėta labai daug (3—5 cm.^{3}), kalcio bei stroncio karbonatų nuosėdų gali visai nepasidaryti.

**) Ga ima stroncis patikrinti ir tokiu būdu: platinos vielą ar magnezijos lazdelę mirko konc. druskos rūgšty, paskui paliečia jąja surinktas ant filtro nuosėdas - ($SrCrO_4$) ir įneša į degyklos liepsną; karmino raudona spalva rodys stroncio esant.

Filtratą atmeta į šalį, o nuosėdas perplauna vandeniu 2 kartu ir paskui pakartotinai veikia jas ant filtro vienu ir tuo pačiu (2 cm.^{3}) šaltos 1-N acto rūgšties kiekiu. Gautąjį skystimą suleidžia su 1 cm.^{3} 1-N natrio sulfato-Na_2SO_4, virina mišinį iki užvirs ir paskui leidžia jam pastovėti 10 minučių. Baltos nuosėdos rodys stroncio esant.

§ **468.** Kalcio identifikavimas.—§466 filtratą suleidžia su puse 0,5-N amonio oksalato tūrio. Baltos nuosėdos (jų pasidaro kartais tik 5 minutėms praslinkus) rodys kalcio esant.

§ **469.** Kalcio patikrinimas.—§ 468 nuosėdas veikia ant filtro 6-N sieros rūgšties 2 cm.^{3} ir alkoholio-C_2H_5OH 8 lašų mišiniu*) ir paskui suleidžia skaidrų skystimą su 3—4 cm.^{3} alkoholio-C_2H_5OH. Esant kalcio, atsiranda, keletui minučių praslinkus, baltų nuosėdų.

III. Variantas.

§ **470.** Stroncio atskyrimas. — § 462 filtratą suleidžia su konc. amoniaku, pridėdami reagento lašais iki silpnai šarmingos reakcijos ir mišinį užvirina; esant bent kiek didesniems stroncio kiekiams, atsiranda geltonų drumzlių ($SrCrO_4$). Dabar visa suleidžia su amonio karbonato pertekliumi, šildo iki užvirs, laiko 15— 20 min. užkimštame mėgintuvėly, paskui vėl šildo iki užvirs ir pagaliau filtruoja, o nuosėdas ($SrCO_3$, $CaCO_3$) perplauna ant filtro šaltu vandeniu 2—3 kartus ir paskui ištirpina mažiausiame 2-N azoto rūgšties kieky.

Gautąjį skystimą suleidžia su 2 cm.^{3} konc. azoto rūgšties, garina sausai, prideda dar keletą lašų konc. azoto rūgšties, garina beveik sausai (liekanos turi būti drėgnos, bet be palaido skystimo); drėgnas liekanas užpila 10 cm.^{3} amilo alkoholio**) gerai trina liekanas stikline lazdele ir visa perkelia į mėgintuvėlį. Dabar mišinį virina ant liepsnos, kol skystimo sumažės

---

*) 6-N sieros rūgšties 2 cm.^{3} ir alkoholio 8 lašų mišiny neištirps tie stroncio pėdsakai, kurių galėjo patekti į § 466 filtratą ir, toliau, į § 468 nuosėdas; tuo būdu, pridėjus paskui 3—4 cm.^{3} alkoholio, gali padaryti nuosėdų tik kalcio sulfatas.

**) Rūgimo izo-amilo alkoholis-$(CH_3)_2$ $CH.CH_2.CH_2OH$.

iki pusės; virimo temperatūra turi pakilti iki 130°C (išmatuoti termometru!). Jei skystimo liktų mažiau, kaip pusė, o temperatūra vis delto nepasiektų 130°C, prideda dar 5 cm.³ amilo alkoholio ir vėl visa virina, iki liks 5 cm.³ skystimo. Jei nuosėdų nepasidaro, tai rodo stroncio visai nėsant; o jei nuosėdų susidarytų maža, tai stroncio taip pat gali ir nebūti; bet jei nuosėdų būtų daug, tai tikrai čia turi būti stroncio*).

Visą dehidratuotą (130°C temperatūroj) mišinį filtruoja per mažą sausą filtrą.

Nuosėdose — stroncio nitratas, dalinai kalcio nitratas, o filtrate — kalcio nitratas.

§ **471.** Stroncio identifikavimas.— § 470 nuosėdas nuplauna absoliučiu etilo alkoholiu į mėgintuvėlį ir paskui dekantuoja skystimą nuo nuosėdų per mažą sausą filtrą. Filtratą sujungia su § 470 filtratu (kalcio nitratu), kurį pagaliau pavartoja kalciui identifikuoti reakcijai; o neištirpusias absoliučiame etilo alkoholy nuosėdas tirpina minimaliame (keletas lašų) vandens kieky**) ir tokiu būdu gauna vandeninį tirpalą, kuriame kaip tik ir gali būti stroncio.

Vieną lašą gautojo vandeninio tirpalo įneša ant platinos vielos ar ant magnezijos lazdelės į degyklos liepsną. Karmino raudonas liepsnos nudažymas rodys stroncio esant.

Likusią gautojo vandeninio tirpalo dalį suleidžia su gipso vandens 4 tūriais ir laiko iki 10 min. Baltos drumzlės rodys stroncio esant.

§ **472.** Kalcio identifikavimas. — (i) § 470 filtratą garina sausai, liekanas tirpina acto rūgšty ir su gau-

---

*) Jei nuosėdų būtų daug, nėra reikalo daryti tolesnių reakcijų stronciui patikrinti.

**) Jei neištirpusių absoliučiame etilo alkoholy nuosėdų būtų labai maža, stronciui aptikti vartoja tokį būdą: nuplauna nuosėdas į porceleninę lėkštelę, išgarina sausai ir liekanas truputį pakaitina, o paskui tirpina 1 laše azoto rūgšties. Gautąjį skystimą dabar išgarina beveik sausai, apipila 1 cm³ amilo alkoholio ir mišinį nuplauna į sausą mėgintuvėlį, pavartodami dar 4 cm.³ amilo alkoholio. Pagaliau visą mišinį garina mėgintuvėly iki tūrio pusės. Baltos nuosėdos rodys stroncio esant. Su nuosėdomis atlieka liepsnos nudažymo reakciją; karmino raudona spalva rodys stroncio esant.

tuoju tirpalu atlieka kalciui identifikuoti reakciją pagal § 465 (iii).

(ii) § 470 filtratą suleidžia su 1 cm.^{3} 2-N sieros rūgšties ir paskui dar su lygiu etilo alkoholio tūriu. Baltos, kuokštų pavidalu nuosėdos rodys kalcio esant*).

KOMPLIKACIJOS SU KETVIRTĄJA ANALITINE GRUPE.

***§ 473.** Bario, stroncio, o dalinai ir kalcio kartais gali visai maža tepatekti sistemingoj analizio eigoj į grupę IV, kadangi gana dideli sakytų metalų kiekiai gali būti pamesti, kol bus prieita prie grupės IV**). Antra vertus, veikdami amonio karbonatu ir amonio chloridu, nuosėdų (grupės IV metalų karbonatų) gauna tik tuomet, jei grupės (IV) metalų buvo ne labai maža. Taip, antai, jei atskyrus jau grupes I, II, III, bario būtų mažiau, kaip 10 mgr., tai bario karbonato nuosėdų nuo amonio karbonato, bendrai imant, visai nepasidaro, ypač jei būtų pridėta bent kiek daugiau amonio chlorido. Sakytų priežasčių dėliai sistemingoj analizio eigoj baris kartais gali likti neaptiktas net ir tuomet, kai jo buvo paimtoj originalios substancijos porcijoj 25 — 50 mgr. Taip pat sistemingoj analizio eigoj gali pasprukti ir ne visai maži stroncio (dalinai ir kalcio) kiekiai, t. y. likti neaptikti.

Taigi, kilus abejonių del bario, stroncio (dalinai ir del kalcio), bario, stroncio (dalinai ir kalcio) tenka ieškoti atskiroj tiriamosios substancijos porcijoj. Tai galima atlikti žemiau nurodytu būdu.

Paruošia iš 0,1 — 0,2 gr. originalios tiriamosios substancijos 3—5 cm.^{3} tirpalo, silpnai parūgštinto druskos rūgštimi, ir suleidžia su 0,5 — 1 cm.^{3}***).

---

*) Jei čia susidarytų, tik kuriam laikui praslinkus, baltų smulkių drumzlių, tai būtų greičiausia stroncio (bet ne kalcio) žymės.

**) Atliekant vienos grupės II metalo nusodinimą (H_2S poveikiu), nustojama, aplamai imant, iki 1,4 mgr. bario, jei tiriamoj substancijoj jo buvo 100 — 130 mgr.; o jei drauge su grupe II dar būtų ir geležies (III) chlorido, tai operacijoj su H_2S, bario nuostoliai gali siekti ir 14 mgr. Suprantamas dalykas, kad kiti oksidatoriai: HNO_3, chromatai ir t. t., taip pat gali čia labai pakenkti. Atliekant grupės III nusodinimą (NH_3 ir $(NH_4)_2S$ poveikiu), bario nuostoliai gali siekti 17 mgr. ir daugiau.

***) 10 — 25 lašų.

konc. sieros rūgšties, mišinį aušina ir paskui suleidžia dar su 5—10 cm.[3] etilo alkoholio; dabar visa gerai maišo ir trina nuosėdas stikline lazdele, kad nesusidarytų kuokštų bei stambesnių grūdelių, pagaliau filtruoja. Perplautas alkoholiu nuosėdas virina 15 min. su 5—10 cm.[3] prisotinto sodos tirpalo, pridėdami vis naujų porcijų vandens ar praskiesto sodos tirpalo, kad bendras mišinio tūris liktų pastovus. Pagaliau visą mišinį filtruoja, nuosėdas perplauna ant filtro šaltu vandeniu ir tirpina karštoj 2-N acto rūgšty. Skystimą pakartotinai veikia H_2S-vandeniu, švinui ir kai kuriems grupės II metalams atskirti, sulfidų nuosėdas nufiltruoja, o filtratą išgarina iki mažo tūrio. Tokiu būdu gautame tirpale grupės IV metalai — baris, stroncis, kalcis — bus acetatų pavidalu, taigi šis tirpalas galima tuojau tirti pagal §§ 462—474 nurodymus.

---

§ 474. KETVIRTOSIOS GRUPĖS METALŲ ATSKYRIMAS IR IDENTIFIKAVIMAS.

Atskyrę grupės III metalus (sulfidų, hidroksidų pavidalu), likusį tirpalą (filtratą) sukoncentruoja iki nedidelio tūrio, suleidžia dar su amoniaku ir H_2S-vandeniu, vėl garina iki nedidelio tūrio, nufiltruoja. Filtratą suleidžia su 3—5 cm.³ konc. druskos rūgšties, virina kurį laiką ir paskui vėl filtruoja. Atpalaiduotą tokiu būdu nuo grupės III metalų ir nuo sieros dirbamąjį tirpalą garina sausai ir sausą substanciją paskui dar kaitina iki paliaus ėję balti amonio druskų dūmai. Liekanas apipila 5—10 cm.³ vandens ir keleto lašų 2-N druskos rūgšties mišiniu, visa gerai maišo ir pagaliau filtruoja.

Filtratą suleidžia su konc. amoniaku iki silpnai šarmingos reakcijos, paskui su 2-N amonio chloridu (iki 1 cm.³) ir pagaliau su 2-N amonio karbonatu. Visą mišinį šildo iki užvirs ir filtruoja, o nuosėdas perplauna ant filtro šaltu vandeniu.

Nuosėdos. — Grupė IV: $BaCO_3$, $SrCO_3$, $CaCO_3$. Tirpina ant filtro karštoj konc. acto rūgšty, skystimą garina beveik sausai, liekanas apipila 2 cm.³ 2-N acto rūgšties, paskui 5 cm.³ 2-N amonio acetato ir visa šildo iki užvirs. Karštą skaidrų skystimą suleidžia su 1 cm.³ 2-N kalio chromato-K_2CrO_4, dėdami reagento lašais ir gerai suplakdami dirbamąjį mišinį. Dabar visa užvirina. **Geltonos nuosėdos** $= BaCrO_4$: drauge su šiuo gali pasidaryti kiek $SrCrO_4$ nuosėdų. Nufiltravę ataušintą mišinį, dar kartą veikia filtratą kalio chromato-K_2CrO_4 tirpalu (lašais), vėl visa šildo iki užvirs ir paskui filtruoja; šią operaciją kartoja, kol, pagaliau, naujos reagento porcijos jau nebedarys nuosėdų, o dirbamasis skystimas bus šviesiai geltonos spalvos.

Filtratas. — Grupė V. Rezervuoja tolesniam analizui.

Nuosėdos. — $BaCrO_4$. Bariui patikrinti perplautas šaltu vandeniu nuosėdas paliečia suvilgyta konc. druskos rūgštimi platinos viela ar magnezijos lazdele. **Gelsvai žalios liepsnos nudažymas rodys bario esant.**

Filtratas. — Stroncis, kalcis.

Suleidžia su konc. amoniaku ir mišinį užvirina. Esant stroncio didesniems kiekiams, atsiranda geltonų nuosėdų $= SrCrO_4$. Visa suleidžia su amonio karbonatu, šildo iki užvirs, laiko 15—20 min. užkimštame mėgintuvėly, paskui vėl šildo iki užvirs ir pagaliau filtruoja, o nuosėdas perplauna šaltu vandeniu ir paskui tirpina acto rūgšty. Tokiu būdu gauna **stroncio ir kalcio acetatų tirpalą.**

Acetatų tirpalo dalį garina beveik sausai, tirpina vandeny ir skaidrų skystimą suleidžia su 0,25% amonio sulfato ar gipso vandens 4 tūriais. **Baltos nuosėdos** $= SrSO_4$.

Stronciui patikrinti anksčiau sakytas **nuosėdas** įneša ant platinos vielos ar ant magnezijos lazdelės į redukcijos liepsną ir laiko tenai kurį laiką, paskui suvilgina vienu lašu konc druskos rūgšties ir įneša į liepsną. **Karmino raudonas liepsnos nudažymas rodys stroncio esant.**

Acetatų tirpalo dalį suleidžia su amoniaku ir amonio sulfatu ir visa virina keletą minučių, paskui laiko 15—20 minučių pagaliau filtruoja. Filtratą praskiedžia 3 kartus vandeniu ir suleidžia su 0,5-N amonio oksalato lygiu tūriu. **Baltos nuosėdos** $= CaC_2O_4$*).

Kalciui patikrinti **stroncio ir kalcio acetatų tirpalo** dalį suleidžia su etilo alkoholio ½ tūriu, šildo iki 40° — 50° C ir pagaliau visa suleidžia su nedideliu kiekiu naujai paruošto amonio geležies(II) heksacianido tirpalo. **Baltos gausios nuosėdos** $= [NH_4]_2Ca[Fe(CN)_6]$.

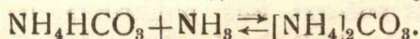
*) Savaime suprantama, kad nėsant stroncio, nėra jokio reikalo dėti amonio sulfato, filtruoti, paskui praskiesti filtratas vandeniu; kalciui identifikuoti tiesiog suleidžia parūgštintą acto rūgštimi tirpalą su amonio oksalatu ir amoniaku.

Pastabos prie ketvirtosios grupės analizio eigos.

***§ 475.** Prie § 461. — (i) Analizio eigoj, būtent, atskiriant grupę III, įvedama gana daug amonio druskų ($[NH_4]Cl$, $[NH_4]NO_3$), kurios gali sutrukdyti bario, kalcio, stroncio karbonatų išsiskyrimą, todel sakytos druskos turi būti pašalintos kaitros poveikiu; tačiau kaitinti reikia čia atsargiai, t. y. iš pradžių švelniai, o paskui stipriau (beveik iki tamsaus raudonumo *). Amonio druskos palieka čia truputį anglies (iš priemaišų) ir todel pakaitintoji masė gali atrodyti pilkai.

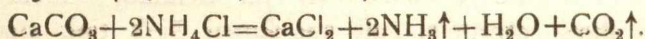
(ii) Jei, nusodinant bario, stroncio, kalcio karbonatus amonio karbonato poveikiu, visai nebūtų pridėta amonio chlorido, didelė magnio dalis gali išeit į nuosėdas magnio oksikarbonato pavidalu; kad grupėj V liktų pakankamas kiekis magnio, užtenka čia, bendrai imant, 5 — 10 lašų 2 - N amonio chlorido. Reikia turėti galvoj, kad tam tikras magnio kiekis vis delto gali patekti į nuosėdas kartu su grupės IV metalais, jei bus paimta tik 5 — 10 lašai amonio chlorido; tačiau tai nesudaro rimtų komplikacijų — tuomet tenka tik eliminuoti magnis paskui, t. y., atliekant kalciui identifikuoti reakcijas (ypač su amonio geležies (II) heksacianidu - $[NH_4]_4[Fe(CN)_6]$).

(iii) Nusodinant bario, stroncio, kalcio karbonatus, tenka, be amonio karbonato, dėti ir amoniako, nes tuomet pranyksta amonio hidrokarbonatas**), einant reakcija:



$$NH_4HCO_3 + NH_3 \rightleftarrows [NH_4]_2CO_3.$$

Ilgas virinimas būtų čia kenksmingas, nes tuomet gali pasidaryti tirpių bario, stroncio, kalcio chloridų:



$$CaCO_3 + 2NH_4Cl = CaCl_2 + 2NH_3\uparrow + H_2O + CO_2\uparrow.$$

(iv) Bario, stroncio, kalcio karbonatų nuosėdų nepasidaro iš karto paprastoj temperatūroj, be to, pačios nuosėdos iš pradžių yra labai smulkios ir lengvai pereina kiaurai per filtrą.

***§ 476.** Prie § 462. — (i) Jei dirbamame tirpale būtų daug hidrogeno jonų - $\overset{+}{H}$, bario chromato nusodinimas toli

---

*) Raudonumo kaitroj ličio, kalio, natrio chloridai ima lėkti.

**) Amonio hidrokarbonato esant, gali susidaryti bario, stroncio, kalcio hidrokarbonatai, kurie yra truputį daugiau tirpūs, kaip normalūs karbonatai.

gražu nebūtų tobūlas; šiam išvengti įveda tik aprėžtą acto rūgšties kiekį ir, be to, prideda dar amonio acetato, kad jo poveikiu sumažėtų hidrogeno jonų koncentracija. Antra vertus, dirbamas tirpalas neturi būti šarmingas, nes tuomet lengvai gali susidaryti ir stroncio chromato - $SrCrO_4$ nuosėdų.

Vis delto bario chromato ir stroncio chromato tirpingumų skirtumas yra tiek žymus, kad § 462 operacijoj galima pažinti dar 0,5 mgr. bario, esant jam drauge su dideliais stroncio kiekiais.

(ii) Reagento - K_2CrO_4 deda tik lašais ir visa gerai maišo, nes ūmai ir vienoj vietoj pasidariusios bario chromato - $BaCrO_4$ nuosėdos galėtų adsorbuoti daug stroncio; antra vertus, reikalinga vengti reagento pertekliaus, nes tai galėtų išskirti ir stroncio chromato, o dedant reagento lašais kaip tik galima bus išskirti visas bario chromatas ir be žymaus reagento pertekliaus.

(iii) Jei bario būtų daug, tam tikri, kad ir nedideli, stroncio kiekiai (iki 3 mgr.) gali eiti į nuosėdas drauge su bariu, nors nusodinimas ir būtų vedamas labai atsargiai (t. y. nors būtų dedama reagento mažomis porcijomis ir visa būtų gerai maišoma).

(iv) Jei dirbamame tirpale būtų mažiau, kaip 1 mgr. bario, silpnos bario chromato drumzlės sunkiai tesiduoda matomos spalvuotam skystime; tokios drumzlės lengviau galima bus pastebėti, jei visas mišinys bus nufiltruotas ir filtras bus perplautas šaltu vandeniu (K_2CrO_4 tirpalui pašalinti).

***§ 477.** Prie § 463. — (i) Jei tiriamoj substancijoj būtų labai daug stroncio, gali susidaryti šiek tiek stroncio chromato nuosėdų ir § 462 sąlygomis, ypač jei reagento - K_2CrO_4 būtų pridėtas didelis perteklius ir dar didelėmis porcijomis. Tačiau § 463 sąlygomis stroncio chromato nuosėdų jau nebepasidaro, nes stroncio čia, bendrai imant, yra visai nedaug. Taigi, pasidarančios čia geltonos nuosėdos tikrai yra tik bario chromato - $BaCrO_4$ sudarytos.

(ii) Atliekant liepsnos nudažymo reakciją, reikia turėti galvoj, kad tiriamasis tirpalas turi būti koncentruotas, nes kitaip liepsnos spalva bus neaiški.

***§ 478.** Prie § 464. — (i) Kalcis ir stroncis reikia pirmiau išskirti iš dirbamojo mišinio, kur yra chromato - $\overline{\overline{CrO_4}}$ anionų. To nepadarius, chromato anionai - $\overline{\overline{CrO_4}}$ gali pakenkti sakytųjų metalų identifikavimo reakcijoms. Todel čia ir tenka pavartoti amoniakas ir amonio karbonatas.

(ii) Atliekant kalcio ir stroncio karbonatų išskyrimą, reikalinga pridėti, be amoniako ir amonio karbonato, kiek amonio chlorido (5—10 lašų), kad į nuosėdas nepatektų magnio oksikarbonato.

(iii) Vartojant stronciui identifikuoti reakcijai gipso vandenį, reikia vengti acto rūgšties, nes virinant acto rūgšties tirpalą su gipso vandeniu gali susidaryti nuosėdų ir be stroncio.

***§ 479.** Prie § 465. — (i) Pavirinus tiriamojo tirpalo bei amonio sulfato tirpalo mišinį ir jam pastovėjus, stroncio sulfato nuosėdos susitelkia į didesnius gabalėlius, kurie jau menkiau tetirpsta ir nepereina per filtrą; tačiau stroncio lieka tirpale tiek, kad paskui gali susidaryti stroncio oksalato nuosėdų, todel ir patartina praskiesti filtratas 3 kartus. Reakcijos sąlygomis magnis*) nepadaro čia nuosėdų, jis gali tik sumažinti reakcijos jautrumą kalcio atžvilgiu.

(ii) Atliekant reakciją su amonio geležies(II) heksacianidu, reikia vengti didelių alkoholio ir reagento kiekių: alkoholis gali išskirti patį reagentą — amonio geležies(II) heksacianidą į nuosėdas. Reakcija galima atlikti ir be alkoholio, tik tuomet ji bus mažiau jautri.

***§ 480.** Prie § 467. — (i) Karštame mišiny, keletui minučių praslinkus, susidaro stroncio karbonato ir kalcio oksalato nuosėdų; jei mišinys būtų šaltas, susidarytų ir stroncio oksalato, kuris paskui neduodasi tirpinamas 1-N acto rūgšty.

(ii) Kadangi kalcio oksalatas menkai tetirpsta acto rūgšty, tai jo tepatenka į 1-N acto rūgšties ekstraktą tik maži kiekiai, kurie nebegalės sudaryti kalcio sulfato nuosėdų (1-N natrio sulfato poveikiu).

---

*) Tiesą pasakius, magnio oksalatas - $MgC_2O_4.2H_2O$ gana menkai tetirpsta vandeny, tačiau jis turi tendencijos likti tirpale persotintu pavidalu, ypač jei mišinys nebūtų purtinamas.

***§ 481.** Prie § 470.— Stroncio ir kalcio nitratai, kaitinami, susiskaido, dalinai pavirsdami oksidais, o atsiradus šių metalų oksidams, amilo alkoholis jau nebegali atskirti stroncio nuo kalcio; pavojui išvengti reikia veikti amilo alkoholiu ne visai sausa nitratų masė, bet drėgna.

(ii) Dirbamajame mišiny jokiu būdu neturi būti daugiau, kaip 0,2 gr. kalcio nitrato, nes 5 cm.[3] amilo alkoholy negali ištirpti šios substancijos daugiau, kaip 0,2 gr.

(iii) Pastebėta, kad § 470 sąlygomis kartais atsiranda truputis nuosėdų, nors stroncio ir nebūtų. Galimas daiktas, kad čia susidaro arba netirpi amilo alkoholy tam tikros organinės rūgšties kalcio druska, arba kalcio oksinitratas.

***§ 482.** Prie § 472.— Reakcijos sąlygomis gali susidaryti ir stroncio sulfatų drumzlių, kadangi stroncio nitrato vis dėlto šiek tiek ištirpsta amilo alkoholy. Tačiau tokių stroncio sulfato drumzlių bus labai maža ir jos bus čia smulkios, o kalcio nuosėdų turi būti šioj vietoj daugiau; be to, jos gali būti kuokštų pavidalu.

***§ 483.** Prie § 464—474.— Stronciui ir kalciui atskirti bei identifikuoti geriausia tinka §§ 470 — 472 išdėstytas būdas, tačiau jis reikalauja daugiau laiko ir prityrimo, todel jis vartotinas tik tuomet, kai stroncio ar kalcio gali būti ypatingai maža.

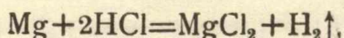
PENKTOJI GRUPĖ — MAGNIS-Mg, KALIS-K, NATRIS-Na, LITIS-Li, AMONIS-[NH$_4$].

§ 484. Penktosios analitinės grupės metalų jonai — $\overset{++}{Mg}$, $\overset{+}{K}$, $\overset{+}{Na}$, $[\overset{+}{NH_4}]$, $\overset{+}{Li}$ — pasižymi tuo, kad jie nedaro nuosėdų, nei su vienu grupių I, II, III, IV bendruoju reagentu (HCl, H_2S, $[NH_4]_2S$, $[NH_4]_2CO_3$); be to, nei vienas paprastai vartojamųjų reagentų negali sudaryti nuosėdų su visais be išimties kalbamos grupės nariais, taigi čia nėra bendro „grupės reagento", ir atliekant šios grupės analizį, tenka naudotis atskiromis, individualinėmis reakcijomis.

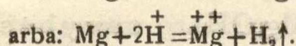
Penktosios grupės metalai pasižymi, bendrai imant, tuo, kad jų sudaromų junginių daugelis ištirpsta vandeny ir prask. rūgštyse.

MAGNIS-Mg.

§ 485. Metalinis magnis sklandžiai ištirpsta rūgštyse:



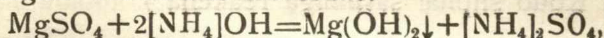
$$Mg + 2HCl = MgCl_2 + H_2\uparrow,$$



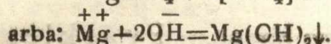
arba: $Mg + 2\overset{+}{H} = \overset{++}{Mg} + H_2\uparrow$.

Sklandžiai ištirpsta rūgštyse ir daugelis magnio junginių. Analizy pasitaiko divalentis magnis-Mg(II).

§ 486. Amoniako veikimas.— Amoniakas išskiria baltas amorfes magnio hidroksido nuosėdas:



$$MgSO_4 + 2[NH_4]OH = Mg(OH)_2\downarrow + [NH_4]_2SO_4,$$



arba: $\overset{++}{Mg} + 2\overset{-}{OH} = Mg(OH)_2\downarrow$.

Pastaba.— (i) Magnio hidroksidas išsiskiria čia tik dalinai, kadangi reakcijoj pasidaro amonio druskų, kurių poveikiu įvyksta nuosėdų ištirpimo procesas; kitaip sakant, amonio jonai-$[\overset{+}{NH_4}]$ (iš susidarančios amonio druskos) asociuojasi su hidroksilo jonais-$\overset{-}{OH}$ (žiūr. §§ 16, 18), ir, tokiu būdu, likusios hidroksilo jonų koncentracijos-$[\overset{-}{OH}]$ jau nebeužtenka jonų sandaugai:

$$[\overset{++}{Mg}].[\overset{-}{OH}]^2 = \text{const} = 1.10^{-11} \text{ (apytikriai)},$$

pastoviai išlaikyti*), o tos priežasties dėliai (žiūr. § 32) turi tirpti magnio hidroksido-$Mg(OH)_2$ nuosėdos.

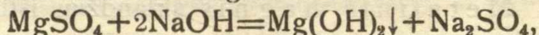
(ii) Esant tirpale bent kiek didesniems amonio druskų ($[NH_4]Cl$, $[NH_4]NO_3$) kiekiams, magnio hidroksido-$Mg(OH)_2$ ir visai nebepasidaro, o jau pasidariusios nuosėdos ištirpsta, kai bus pridėta amonio druskų.

Kaip tirpsta magnio hidroksidas-$Mg(OH)_2$ amonio chlorido-$[NH_4]Cl$ vandeniniuose tirpaluose, rodo žemiau dedamoji lentelė, kur amonio chlorido koncentracija išreikšta gramais 1 litre ir magnio hidroksido-$Mg(OH)_2$ tirpingumas — taip pat gramais 1 litre (18°C).

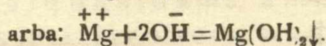
$[NH_4]Cl$ koncentracija	0	4,1	5,7	9,2	20,9
$Mg(OH)_2$ tirpingumas	0,04	1,4	1,9	2,6	4,6

*) Sakytoji sandauga nėra, sulyginant, labai mažas skaičius, todėl jai pastoviai išlaikyti reikalinga ne visai maža hidroksilo jonų koncentracija-$[\overset{-}{OH}]$.

§ 487. Šarmų — **NaOH, KOH, $Ba(OH)_2$ veikimas.** — Išskiria baltas amorfes magnio hidroksido nuosėdas:



$$MgSO_4 + 2NaOH = Mg(OH)_2\downarrow + Na_2SO_4,$$



arba: $\overset{++}{Mg} + 2\overset{-}{OH} = Mg(OH)_2\downarrow$.

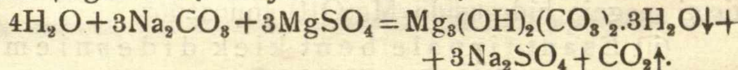
Magnio hidroksido - $Mg(OH)_2$ savybės. —
(i) Sklandžiai ištirpsta rūgštyse, neblogai — amonio chlorido tirpaluose.

(ii) Menkai tetirpsta vandeny ir ypač menkai — šarmų vandeniniuose tirpaluose, jei tik nebūtų amonio druskų.

(iii) Rodo silpnai šarmingą reakciją*).

§ 488. Amonio karbonato veikimas. — Praskiestuose magnio druskų tirpaluose nepadaro jokių nuosėdų (Skirtumas tarp bario, stroncio, kalcio iš vieno šono ir magnio iš kito šono). Koncentruotuose tirpaluose, reagento pertekliaus poveikiu ir ilgesniam laikui praslinkus, išskiria magnio amonio karbonato nuosėdas. Amonio druskos — $[NH_4]Cl$, $[NH_4]NO_3$, $[NH_4]_2SO_4$ magnio druskų tirpaluose gali visai sutrukdyti šią reakciją.

§ 489. Natrio ar kalio karbonato veikimas. — Išskiria magnio druskose baltas magnio oksikarbonato nuosėdas; reakcija vyksta pagal tokią, sakysime, schemą:



$$4H_2O + 3Na_2CO_3 + 3MgSO_4 = Mg_3(OH)_2(CO_3)_2.3H_2O\downarrow + $$
$$+ 3Na_2SO_4 + CO_2\uparrow.$$

Pastaba. — Nusodinimas būna tobulas tik tuomet, kai visas mišinys bus pavirintas ir kai amonio druskos ($[NH_4]Cl$, $[NH_4]NO_3$, $[NH_4]_2SO_4$) bus pašalintos.

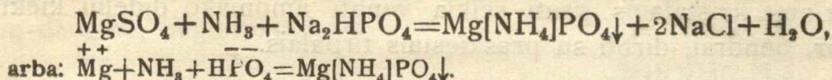
§ 490. Reakcija su natrio hidrofosfatu - Na_2HPO_4. — Natrio hidrofosfatas - Na_2HPO_4, esant draug amoniako, išskiria

*) $Mg(OH)_2$ (kiek jo ištirpsta vandeny) neblogai susiskaido į jonus pirmoj disociacijos stadijoj: $Mg(OH)_2 = \overset{+}{MgOH} + \overset{-}{OH}$, o antroj disociacijos stadijoj: $\overset{+}{MgOH} \rightleftarrows \overset{++}{Mg} + \overset{-}{OH}$ blogai; ir iš tikrųjų:

$$\frac{[\overset{++}{Mg}][\overset{-}{OH}]}{[\overset{+}{MgOH}]} = const. = 0{,}01.$$

Taigi, $Mg(OH)_2$ yra daug silpnesnė bazė, kaip $Ba(OH)_2$, $Sr(OH)_2$, $Ca(OH)_2$

kristalines magnio amonio fosfato - $Mg[NH_4]PO_4.aq.$*) nuosėdas:



$$MgSO_4 + NH_3 + Na_2HPO_4 = Mg[NH_4]PO_4\downarrow + 2NaCl + H_2O,$$

arba: $\overset{++}{Mg} + NH_3 + \overline{\overline{HPO_4}} = Mg[NH_4]PO_4\downarrow.$

Pastaba: (i) Nuosėdų išskyrimas be fosfato ir amoniako pertekliaus yra toli gražu netobūlas; toliau, čia reikalinga stropiai plakti dirbamasis mišinys arba duoti jam pabūti ilgesnį laiką (iki pusvalandžio)**).

(ii) Nuosėdos darosi ryškiau kristalinės, jei bus dar pridėta truputis amonio chlorido***).

Nuosėdų savybės. — (i) Magnio amonio fosfato - $Mg[NH_4]PO_4.aq.$ nuosėdos lengvai ištirpsta rūgštyse, net ir acto rūgšty; dideli amonio chlorido kiekiai taip pat šiek tiek tirpina šias nuosėdas.

(ii) Magnio amonio fosfatas - $Mg[NH_4]PO_4.aq.$ menkiau tetirpsta amoniake, kaip vandeny. Taip, antai, 20,5—22,5° C tos druskos ištirpsta 0,007 gr. 100 cm.³ vandens ir tik 0,0016 gr. 9,6% amoniako 100 cm.³.

Reakcijos atlikimas. — Tiriamąjį tirpalą suleidžia su konc. amoniaku iki šarmingos reakcijos, paskui su 2 - N natrio hidrofosfato tirpalu (puse tūrio). Dabar visą mišinį gerai ir ilgą laiką suplaka ir laiko šaltą iki pusvalandžio. Jei nuosėdų susidarytų daug, prideda dar 2 - N amonio chlorido, bet jei būtų tik drumzlių, amonio chlorido galima ir nevartoti. Kristalinės baltos nuosėdos, event. tik drumzlės rodys magnio esant.

§ 491. § 490 reakcija galima atlikti dar ir mikrochemišku būdu.

Ant stiklo plokštelės uždeda silpnai pašarminto amoniaku tiriamojo skystimo lašą ir greta jo 1-N natrio hidrofos-

*) Iš šalto mišinio išsiskiria heksahidratas - $Mg[NH_4]PO_4.6H_2O$, kuris gali pavirsti 47° - 48°C monohidratu - $Mg[NH_4]PO_4.H_2O$. Bendrai, hidratacijos laipsnis pareina čia nuo temperatūros ir nuo dirbamojo skystimo sudėties.

**) Trinant mėgintuvėlio sieneles gerai aplydinta stikline lazdele, nuosėdų atsiranda greičiau.

***) Amonio chloridas ištirpina amorfes magnio hidroksido - $Mg(OH)_2$ nuosėdas, kurių galėjo susidaryti, jei magnio koncentracija yra didelė. Tuomet ir išeina aikštėn nuosėdų kristalinė struktūra.

fato tirpalo lašą, laukia kol skystimai savaime susimaišo ir paskui nagrinėja per mikroskopą susidariusius kristalus. Geriems kristalams gauti reikia vengti amoniako didelių kiekių ir, bendrai, dirbti su praskiestais tirpalais.

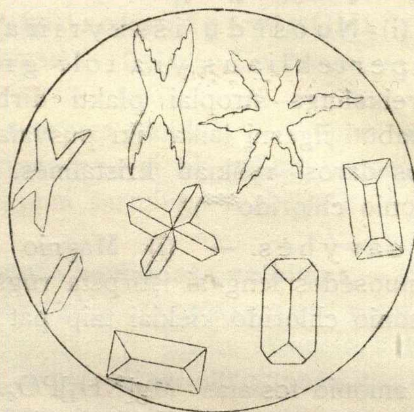


Fig. 11.
$Mg[NH_4]PO_4 6H_2O$ kristalų schematiškas atvaizdas.

Pastaba. — (i) Naujai pagamintos nuosėdos turi daugiausia dendritų formą (žiūr. Fig. 12), o šiek tiek pabuvusios — 6 spindulių žvaigždžių, žirklių, karsto dangčių formą (žiūr. Fig. 13).

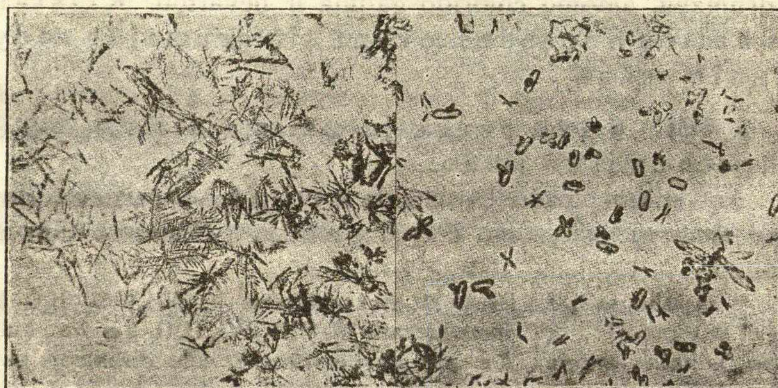


Fig. 12.
Naujai pagaminto $Mg[NH_4]PO_4 \cdot 6H_2O$ mikrofotografijos atvaizdas.

Fig. 13.
Ilgiau pastovėjusio dirbamajame mišiny $Mg[NH_4]PO_4 \cdot 6H_2O$ kristalų mikrofotografijos atvaizdas.

(ii) Reakcijai kliudo grupių I, II, III, IV metalai, taip pat ir litis;*) o natris ir kalis tik tuomet, kaip jų bus 250 sykių daugiau, negu magnio.

§ 492. Reakcija su difenilkarbazidu - $CO\begin{matrix} \diagup NH(NHC_6H_5) \\ \diagdown NH(NHC_6H_5) \end{matrix}$.— Magnio fosfatas, oksidas, karbonatas ir visi kiti magnio junginiai, kurie yra tirpūs, arba duodasi šarmų suardomi, reaguoja su difenilkarbazidu, sudarydami net karštam vandeny netirpstančias raudonai violetines nuosėdas**).

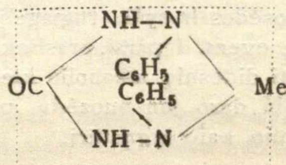
Reakcijos atlikimas. — Tiriamąjį mišinį, kuriame gali būti anksčiau sakytųjų magnio junginių, bet neturi būti amonio druskų ($[NH_4]Cl$, $[NH_4]_2SO_4$, $[NH_4]NO_3$, $[NH_4]_2CO_3$ ir t.t.), suleidžia su alkoholiniu difenilkarbazido tirpalu, gerai pašarmintu kalio ar natrio hidroksidu, paskui visa užvirina ir filtruoja, o nuosėdas plauna karštu vandeniu, kol perplaunamasis skystimas patampa bespalvis. Esant magnio, ant filtro lieka raudonai violetinės spalvos nuosėdos.

Reakcijos jautrumas. — Reakcija yra nepaprastai jautri ir labai specifiška, nes metalai Ca, Sr, Ba, Al, Be, Cr, Zn, Mn, Fe čia nekliudo.

Pastaba. — (i) Kaip žinoma, sistemingoj analizio eigoj atsitinka, kad drauge su magniu arba net jo vietoj išsiskiria mangano ar cinko fosfatai; abejonėms šioj analizio vietoj išsklaidyti, reikia gautos fosfatų nuosėdos surinkti ant filtro, pakartotinai veikti jos natrio ar kalio hidroksido ir alkoholinio difenilkarbazido mišiniu ir paskui perplauti karštu vandeniu (kol perplaunamasis skystimas patampa bespalvis). Esant mag-

*) Esant ličio, magnis tenka atskirti bario hidroksidu - $Ba(OH)_2$. Kalcio poveikis galima eliminuoti, pridedant citrinos rūgšties, jei jo yra tik iki 50 sykių daugiau, kaip magnio.

**) Galimas daiktas, kad čia pasidaro vidujinė metalo kompleksinė druska (žiūr. § 303) tokio, antai, tipo:



nio, ant filtrolieka raudonai violetinės spalvos nuosėdos (dėmės).

(ii) Kadangi analizio eigoj (ypač nusodinant grupės III metalų hidroksidus bei sulfidus ir grupės IV metalų karbonatus) magnis duodasi kitų metalų nuosėdų adsorbuojamas, tai labai naudinga identifikuoti magnis „tiesiog iš uždavinio" pagal šio paragrafo skyriaus „Reakcijos atlikimas" nurodymus.

§ 493. **Reakcija su 1, 2, 5, 8-oksiantrachinonu.** — Alkoholinis 1, 2, 5, 8-oksiantrachinono tirpalas*), suleistas su šarmais ir su magnio druskos tirpalu padaro mėlynų nuosėdų, arba tik mėlyną (rugiagėlių spalvos) nudažymą.

Reakcijos atlikimas. — Tiriamąjį tirpalą (1—2cm.^{3}) suleidžia su keletu lašų reagento, o paskui dar su keletu lašų 2·N šarmų**); be to, kitam mėgintuvėly suleidžia tokį pat gryno vandens kiekį taip pat su reagentu ir su šarmais. Vieną ir kitą mišinį truputį šildo (bet neužvirina) ir paskui laiko kurį laiką (kartais keletą valandų). Esant nors ir mažiausiems magnio kiekiams, atsiranda spalvos skirtumas: mišinys su magniu įgauna rugiagėlių spalvą, o esant magnio daugiau, atsiranda ir mėlynų nuosėdų.

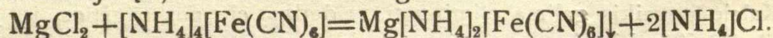
Reakcijos jautrumas. — Jei 2 cm.^{3} įdirbamojo tirpalo magnio būtų 0,005 mgr. ir daugiau, atsiranda mėlynų nuosėdų, o jei magnio būtų mažiau (iki 0,001 mgr. 2 cm.^{3}), tai tirpalas įgauna tik rugiagėlių spalvą***).

Pastaba. — (i) Esant amoniako ir amonio druskų, reakcijos jautrumas žymiai nupuola; dar labiau kliudo čia fosfatai.

(ii) Esant aliuminio, galima jis sulaikyti tirpale, pridėjus daugiau šarmų.

§ **494.** Reakcija su amonio geležies(II) heksacianidu - $[NH_4]_4[Fe(CN)_6]$. — Jei neutralus, silpnai parūgštintas (acto rūgštimi ar, pagaliau, silpnai pašarmintas (amoniaku) magnio tirpalas (1 cm.^{3}) būtų suleistas su lygiu alkoholio kiekiu****), visas mišinys pašildytas iki 40°—50°C ir paskui suleistas su m a ž u amonio geležies(II) heskacianido tirpalo kiekiu, atsiranda baltų labai smulkių, kristalinių nuosėdų.

Reakcija įvyksta čia maždaug tokia schema:



$$MgCl_2 + [NH_4]_4[Fe(CN)_6] = Mg[NH_4]_2[Fe(CN)_6]\downarrow + 2[NH_4]Cl.$$

*) 0,1—0,2 gr. oksiantrachinono 1 litre alkoholio.

**) Reakcija lakmaus atžvilgiu turi būti silpnai šarminga.

***) Ir ryškios nuosėdos ir ryški rugiagėlių spalva atsiranda kartais, tik keletui valandų, event. 1 parai, praslinkus.

****) Reikia vengti didesnių alkoholio kiekių, nes pats reagentas su koncentruotu alkoholiu daro jau nuosėdų; pavojui išvengti verčiau imti kiek mažiau alkoholio, kaip lygų tūrį.

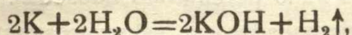
Reakcijos jautrumas. — Dar esant 1 cm.[3] tirpalo 0,0001 mgr. magnio, reakcija duoda ryškių rezultatų.

Pastaba. — (i) Kalcis reagento - $[NH_4]_4[Fe(CN_6)]$ atžvilgiu elgiasi taip pat, kaip ir magnis; bet stroncis ir baris gali sudaryti nuosėdų tik tuomet, kai jų koncentracija būtų labai didelė.

(ii) Reagento - $[NH_4]_4[Fe(CN)_6]$ tirpalas turi būti naujai paruoštas, kadangi, bestovėdamas, jis ilgainiui susiskaido.

KALIS - K.

§ 495. Metalinis kalis skaido vandenį:



$$2K + 2H_2O = 2KOH + H_2\uparrow,$$

arba: $2K + 2H_2O = 2\overset{+}{K} + 2\overset{-}{OH} + H_2\uparrow$.

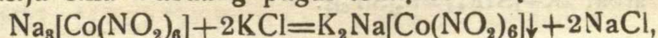
Pasidaręs kalio hidroksidas yra stiprūs šarmai; lygiai kaip ir daugelis kitų kalio junginių, kalio šarmai gerai tirpsta vandeny.

Sausi kalio chloridas - KCl, kalio nitratas - KNO_3 blogai tirpsta absoliučiame alkoholy*).

Analizy pasitaiko monovalentis kalis.

§ 496. Reakcija su natrio kobalto (III) heksanitritu - $Na_3[Co(NO_2)_6]$. — Iš neutralių ar silpnai parūgštintų (acto rūgštimi) kalio tirpalų natrio kobalto(III) heksanitritas išskiria geltonas kristalines nuosėdas.

Reakcija eina maždaug pagal tokią schemą:



$$Na_3[Co(NO_2)_6] + 2KCl = K_2Na[Co(NO_2)_6]\downarrow + 2NaCl,$$

arba: $\overset{---}{[Co(NO_2)_6]} + 2\overset{+}{K} + \overset{+}{Na} = K_2Na[Co(NO_2)_6]\downarrow$.

Reakcijos jautrumas. — Esant dar kalio 0,5—0,3 mgr. mišinio 2 cm.[3], gaunama ryškių rezultatų, tačiau nuosėdų labai praskiestuose tirpaluose pasidaro, tik kuriam laikui praslinkus (10 min.—60 min.).

Pastaba.— (i) Na, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Al, Fe sakytai reakcijai nekliudo, jei tik tiriamasis tirpalas bus praskiestas vandeniu.

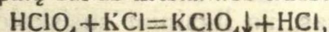
(ii) Amonis padaro su sakytu reagentu geltonų amonio kobalto(III) heksanitrito nuosėdų; taigi, jo druskos turi būti

*) Kalio chloridas ypač menkai tirpsta alkoholio ir etero (1:1) mišiny, jei šis mišinys būtų prisotintas sausu hidrochloridu - HCl.

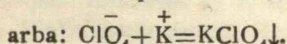
pašalintos, kai reikia identifikuoti kalis*). Reikia tačiau pastebėti, kad labai maži amonio druskų kiekiai nepadaro čia nuosėdų.

(iii) Reakcija reikalinga vesti su šaltais skystimais.

§ 497. Reakcija su perchloro rūgštimi-$HClO_4$. — Perchloro rūgšties vandeninis tirpalas išskiria iš neutralių, rūgščių ar, pagaliau, šarmingų kalio tirpalų baltas kristalines nuosėdas:



$$HClO_4+KCl=KClO_4\downarrow+HCl,$$

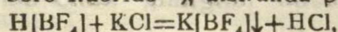
arba: 

$$\overset{-}{ClO_4}+\overset{+}{K}=KClO_4\downarrow.$$

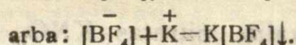
Nuosėdų savybės. — Nuosėdos šiek tiek tirpsta vandeny (18,6 gr. 1000 cm. 20°C), todel reakcija vandeniniuose tirpaluose nėra labai jautri. Alkoholis labai menkai tetirpina kalio perchlorato nuosėdas.

Pastaba.— Amonis, natris nepadaro su sakytu reagentu nuosėdų.

§ 498. Reakcija su hidro-boro fluoridu-$H[BF_4]$.— Suleidžiant neutralų kalio druskų tirpalą su lygiu alkoholio tūriu, o paskui su pertekliumi hidro-boro fluorido**), atsiranda permatomų nuosėdų:



$$H[BF_4]+KCl=K[BF_4]\downarrow+HCl,$$

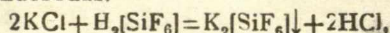
arba: 

$$\overset{-}{[BF_4]}+\overset{+}{K}=K[BF_4]\downarrow.$$

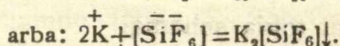
Nuosėdų savybės. — Nuosėdos šiek tiek tirpsta vandeny (4,63 gr. 1000 cm.^{3} 20°C), tačiau alkoholy — visai menkai.

Reakcijos jautrumas. — Reakcija yra gana jautri; amonio ir natrio druskos jai nekenkia.

§ 499. Hidro-silicio fluorido-$H_2[SiF_6]$ veikimas.— Išskiria mikrokristalines nuosėdas:



$$2KCl+H_2[SiF_6]=K_2[SiF_6]\downarrow+2HCl,$$

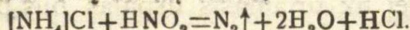
arba: 

$$2\overset{+}{K}+\overset{--}{[SiF_6]}=K_2[SiF_6]\downarrow.$$

---

*) Amonio druskoms pašalinti dirbamąjį mišinį išgarina sausai, o paskui gerokai pakaitina liekanas.

Dažnai amonio druskos paskutinieji pėdsakai sunkiai duodasi pašalinami vienos kaitros poveikiu, todel dirbamajai substancijai visai atpalaiduoti nuo amonio druskų vartoja tokį būdą: gerai pakaitintos dirbamosios substancijos liekanas tirpina 1 cm.^{3} vandens, paskui prideda 2 cm.^{3} praskiesto natrio nitrito tirpalo ir 1 cm.^{3} prask. acto rūgšties; dabar visą mišinį virina:

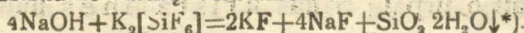


$$[NH_4]Cl+HNO_2=N_2\uparrow+2H_2O+HCl.$$

**) Reagentas ($H[BF_4]$) paruošiamas tokiu būdu: naujai kristalizuotos (iš karšto vandens) boro rūgšties-H_3BO_3 35 gr. suleidžia su 48% hidrofluorido vandeninio tirpalo 100 gr. platinos, švino, ar, pagaliau, parafino inde, į mišinį paskui deda boro rūgšties, kol dirbamojo mišinio atskira porcija jau nebeduoda nuosėdų su švino nitratu-$Pb(NO_3)_2$; pagaliau visas mišinys suleidžiamas su lygiu alkoholio tūriu.

Nuosėdų savybės. — (i) Gana menkai tetirpsta vandeny (1,2 gr. 1000 cm³ 17,5°C), dar menkiau — alkoholy.

(ii) Susiskaido šarmų veikiamos:



$4NaOH+K_2[SiF_6]=2KF+4NaF+SiO_2 2H_2O\downarrow$*).

§ **500**. Sausos reakcijos. — (i) Kalio junginiai nudažo degyklos liepsną violetine spalva. Esant drauge ličio ir natrio, liepsnos spalva reikia observucti per storesnį indigo sluoksnį; tokiu būdu perfiltruotoji šviesa turės raudonai violetinę spalvą, jei tik čia yra kalio. Indigo sluoksnio vietoj galima pasinaudoti ir kobalto mėlynu stiklu, tik reikia, kad kobalto stiklo sluoksnis būtų storesnis, jei norima, kad ličio spalva neužstotų kalio spalvos.

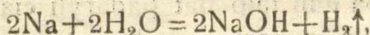
Pastaba. — Kalio spalvai (degyklos liepsnoj) observuoti gerai tinka A. Herzog'o**) šviesos filtras. Jis paruošiamas, aptraukiant stiklo ploną plokštelę dažų „Patentblau" ir „Tartrazin" mišiniu. 100 cm.² paviršiui padengti reikia imti 0,039 gr. „Patentblau" ir 0,025 gr. „Tartrazin". Galima arba panerti jau želatinuotoji plokštelė į sakytų dažų mišinį vandeny, arba suleidus sakytų dažų mišinį su želatina, užpilti gautoji skysta masė ant stiklo plokštelės. Stiklo plokštelė turi būti kuo stropiausiai išvalyta.

Žiūrint per šį filtrą, kalio nudažyta liepsna atrodo raudona su gelsvai žaliais kraštais. Stroncis, litis, natris jau nebeužstoja čia sakytos kalio spalvos.

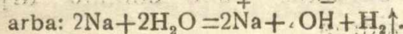
(ii) Kalio spektras turi Na-linijos kairiajame šone raudoną liniją (768,2 μμ). Kartais, kai temperatūra yra labai aukšta, galima pastebėti dar violetinė linija (404,5 μμ).

NATRIS-Na.

§ **501**. Metalinis natris skaido vandenį:



$2Na+2H_2O=2NaOH+H_2\uparrow$,



arba: $2Na+2H_2O=2\overset{+}{Na}+\overset{-}{OH}+H_2\uparrow$.

Pasidaręs natrio hidroksidas yra stiprūs šarmai; lygiai kaip ir daugelis kitų natrio junginių, natrio šarmai gerai tirpsta vandeny.

Sausas natrio chloridas - NaCl ir natrio nitratas - $NaNO_3$ blogai tetirpsta absoliučiame alkoholy***).

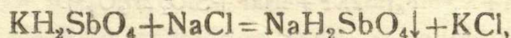
Analizy dažniausiai pasitaiko monovalentis natris.

*) Taigi, šarmingi tirpalai padaro su reagentu—$H_2[SiF_6]$ nuosėdų (SiO_2.aq.) ir nesant kalio.

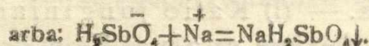
**) Chem. Ztg. 42, 145 (1918).

***) Natrio chloridas ypač menkai tirpsta alkoholio ir etero (1:1) mišiny, jei šis mišinys būtų prisotintas sausu hidrochloridu - HCl.

§ 502. Reakcija su kalio hidro-stibiatu - KH_2SbO_4. — Prisotintas kalio stibiato - KH_2SbO_4 tirpalas išskiria iš neutralių ar šarmingų natrio tirpalų baltas kristalines nuosėdas*):



$$KH_2SbO_4 + NaCl = NaH_2SbO_4\downarrow + KCl,$$



arba: $\overset{-}{H_2SbO_4} + \overset{+}{Na} = NaH_2SbO_4\downarrow$.

Pastaba. — (i) Esant mažiems natrio kiekiams, nuosėdų pasirodo ne iš karto, bet dirbamam mišiniui pabuvus 1 dieną**). Nuosėdos turi būti kristalinės (žiūr. Fig. 14).



Fig. 14.
NaH_2SbO_4.aq. kristalų mikrofotografiškas atvaizdas.

(ii) Esant tiriamame skystime amonio druskų didesniems kiekiams ar palaidoms rūgštims ($[\overset{+}{H}] > 10^{-7}$), nuosėdų pasidaro ir nėsant natrio, tik nuosėdos yra tuomet amorfės.

(iii) Li, Mg, Ca, Sr, Ba gali taip pat padaryti čia nuosėdų.

(iv) Labai svarbu, kad reagentas—kalio stibiato tirpalas būtų naujai pagamintas ir skaidrus.

Reakcijos jautrumas. — (i) Reakcija duoda teigiamųjų nurodymų, jei natrio koncentracija***) yra ne mažesnė, kaip 0,001.

(ii) Reikia pastebėti, kad kalio druskos gali žymiai sumažinti kalbamos reakcijos jautrumą; ypač sunku būtų pa-

*) Geriausia suleisti reagento su tiriamuoju tirpalu vienodais tūriais.

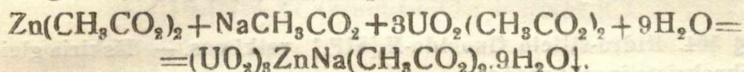
**) Neatsiradus nuosėdų per pusvalandį, dirbamąjį mišinį laiko mėgintuvėly visą parą ir paskui žiūri, ar nėra mėgintuvėlio dugne ir ant sienelių kristalų (o tai geriausia pažinti, skystimą išpylus).

***) Suskaičiuojant gramais.

žinti natris, jei drauge su juo būtų 20 sykių daugiau kalio.

(iii) Norint aptikti natrį, kai jo koncentracija yra mažesnė, kaip 0,001, reikia pavartoti alkoholis; šiam reikalui suleidžia 5 cm.^{3} tiriamojo tirpalo su 1 cm.^{3} reagento (KH_2SbO_4) ir 3 cm.^{3} 96%o alkoholio; esant natrio koncentracijai*) 0,0005, nuosėdų čia pasidaro tučtuojau, o esant koncentracijai 0,000025 — dienai praslinkus.

§ 503. Reakcija su cinko uranilo acetatu. — Cinko uranilo acetatas**) išskiria iš neutralių ar silpnai parūgštintų acto rūgštimi natrio druskų tirpalų kristalinės nuosėdas:



$$Zn(CH_3CO_2)_2 + NaCH_3CO_2 + 3UO_2(CH_3CO_2)_2 + 9H_2O = \\ =(UO_2)_3ZnNa(CH_3CO_2)_9 \cdot 9H_2O\downarrow.$$

Reakcijos atlikimas ir jos jautrumas.

I. Variantas. — Tiriamojo tirpalo***) 0,5 cm.^{3} suleidžia su reagento 4 cm.^{3} ir laiko mišinį 10—15 minučių.

Jautrumas. — Dar esant natrio koncentracijai 0,0001*), nuosėdos yra gana ryškios.

Pastaba. — (i) Cu, Hg, Cd, Ni, Co, Al, Mn, Zn, Ca, Sr, Ba, Mg, $[NH_4]$ čia visai nekliudo, jei tik jų koncentracija bus mažesnė, kaip 0,005; o ličio-Li koncentracija neturi būti didesnė, kaip 0,001.

(ii) K padaro sakytomis reakcijos sąlygomis nuosėdų, jei jo koncentracija būtų didesnė, kaip 0,05; kalio nuosėdų pasidaro ir mažesnei koncentracijai esant, jei tik dirbamas mišinys stovėtų ilgiau, kaip 15 minučių. O šiaip, pasinaudojant sakytąja reakcija, galima pažinti natris net ir tuomet, kai, drauge su juo, kalio yra iki 250 kartų daugiau.

---

*) Suskaičiuojant gramais.

**) Reagentui, t. y. cinko uranilo acetato tirpalui pagaminti iš pradžių paruošia du skystimu.

(A) Sauso uranilo acetato 10 gr.+30% acto rūgšties 6 gr.+vandens iki 50 gr. iš visa.

(B) Sauso cinko acetato 30 gr.+30% acto rūgšties 3 gr.+vandens iki 50 gr. iš visa.

Sakytus skystimus, dar šiltus suleidžia draugėn, mišinį suplakę ir palaikę vieną parą, filtruoja.

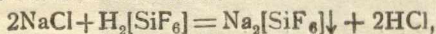
***) Koncentracija čia suskaičiuojama gramais.

II. V a r i a n t a s.— Tiriamojo tirpalo*) 2 cm.[3] suleidžia su reagento 2 cm.[3] ir paskui dar su 96% alkoholio 2 cm.[3] ir laiko mišinį 10 minučių.

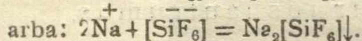
J a u t r u m a s. — Dar esant natrio koncentracijai 0,000025, nuosėdos yra gana ryškios.

P a s t a b a. — K padaro čia nuosėdų, jei jo koncentracija būtų didesnė, kaip 0,005; jei dirbamasis mišinys stovėtų ilgiau, kaip 15 minučių, tai nuosėdų pasidarytų ir mažesnei kalio koncentracijai esant. O šiaip, pasinaudojant sakytąja reakcija, g a l i m a p a ž i n t i n a t r i s n e t i r t u o m e t, k a i d r a u g e s u j u o k a l i o y r a i k i 1000 k a r t ų d a u g i a u.

§ 504. **Hidro-silicio fluorido-$H_2[SiF_6]$ veikimas.** — Išskiria gleivėtas mikrokristalines nuosėdas:



$$2NaCl + H_2[SiF_6] = Na_2[SiF_6]\downarrow + 2HCl,$$



arba: $2\overset{+}{Na} + [Si\overset{--}{F_6}] = Na_2[SiF_6]\downarrow$.

N u o s ė d ų s a v y b ė s. — (i) Ne labai gerai tetirpsta vandeny (6,5 gr. 1000 cm.[3] 17,5°C), visai menkai — alkoholy.

(ii) Susiskaido šarmų poveikiu, atsipalaiduojant silicio rūgščiai (žiūr. § 499).

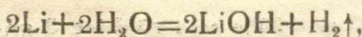
§ 505. Sausos **reakcijos.**— (i) N a t r i o j u n g i n i a i n u d a ž o d e g y k l o s l i e p s n ą g e l t o n a s p a l v a, kuri yra ryški, esant dar 0,000005 mgr. natrio; taigi, vartojamų laboratorijoj daiktų paviršiuj ėsti tiek natrio, kad jo užtektų liepsnos reakcijai, tačiau, tokiems mažiems natrio kiekiams esant, geltona liepsnos spalva neilgai teišsilaiko. Bent kiek didesniems natrio kiekiams esant, geltonas liepsnos nudažymas, charakteringas natriui, išsilaiko 3 sekundes ar net ilgiau.

P a s t a b a. — Užteptas ant popierio gyvsidabrio(II) jodidas-HgJ_2 natrio liepsnos šviesoj atrodo beveik be spalvos.

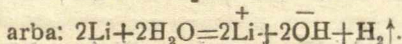
(ii) N a t r i o s p e k t r a s turi l a b a i c h a r a k t e r i n g ą d v i g u b ą g e l t o n ą l i n i j ą (589,3 μμ ir 587,6 μμ), kuri sutampa su saulės spektro D - l i n i j a.

LITIS - Li.

§ 506. M e t a l i n i s l i t i s skaido vandenį:



$$2Li + 2H_2O = 2LiOH + H_2\uparrow,$$



arba: $2Li + 2H_2O = 2\overset{+}{Li} + 2\overset{-}{OH} + H_2\uparrow$.

*) Tiriamas tirpalas turi būti neutralus ar parūgštintas acto rūgštimi (palaidos mineralinės rūgštys būtų labai kenksmingos).

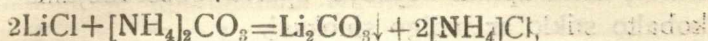
Pasidaręs ličio hidroksidas yra mažiau stipri bazė*), kaip kalio hidroksidas, natrio hidroksidas; vis delto ličio hidroksido tirpalai rodo stipriai šarmingą reakciją.

Analizy pasitaiko monovalentis litis.

Sausas ličio chloridas gana gerai tirpsta absoliučiame alkoholy, alkoholio ir etero (1 : 1) mišiny, pagaliau, amilo alkoholy.

§ 507. Amonio karbonato veikimas. — Koncentruotuose ličio tirpaluose padaro nuosėdų, ypač jei būtų pridėta amoniako ir visa pavirinta:

$$2LiCl + [NH_4]_2CO_3 = Li_2CO_3\downarrow + 2[NH_4]Cl,$$

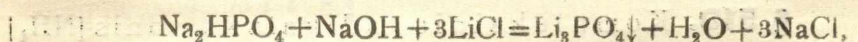

arba: $2\overset{+}{Li} + \overset{--}{CO_3} = Li_2CO_3\downarrow$.

Nuosėdų savybės. — (i) Gana menkai tetirpsta vandeny: 100 cm³. vandens 20° C ištirpsta ličio karbonato 1,33 gr., o 100° C tirpsta daug menkiau; geriau ištirpsta, jei dar būtų paleido anglies 2-oksido - CO_2.

(ii) Gana gerai tirpsta amonio chlorido tirpaluose.

§ 508. Natrio fosfato veikimas. — Ne labai praskiestuose (šarminguose) tirpaluose padaro baltas kristalines ličio fosfato nuosėdas:

$$Na_2HPO_4 + NaOH + 3LiCl = Li_3PO_4\downarrow + H_2O + 3NaCl,$$


arba: $\overset{--}{HPO_4} + \overset{-}{OH} + 3\overset{+}{Li} = Li_3PO_4\downarrow + H_2O$.

Ličio fosfato savybės. — Menkai tetirpsta vandeny: 18° C vandens 100 cm.³ tirpsta ličio fosfato 0,039 gr., dar blogiau — amoniake ir alkoholy; jau praskiestos rūgštys lengvai tirpina ličio fosfato nuosėdas.

Reakcijos atlikimas. — Tiriamąjį tirpalą, kur gali būti kalio, natrio, ličio, amonio chloridų, garina sausai, o liekanas apipila 96 % alkoholio 2 cm.³ ir visą mišinį filtruoja per labai mažą sausą filtrą. Filtratą dabar suleidžia su konc. amoniako 2 cm.³, mišinį truputį šildo (iki 40° C) ir paskui prideda 0,5 - N natrio hidrofosfato 1—2 lašu ir visa gerai suplakia. Esant ličio, pasidaro baltų kristalinių nuosėdų.

---

*) Ličio hidroksido - LiOH elektrolitinė disociacija: $LiOH = \overset{+}{Li} + \overset{-}{OH}$, yra menkesnė, kaip natrio ar kalio hidroksido.

§ 509. Sausos reakcijos. — Ličio junginiai nudažo degyklos liepsną karmino raudona spalva, kuri storo indigo sluoksnio ar storo kobalto stiklo duodasi adsorbuojama, o observuojama pro gerą nestorą kobalto stiklą ar ploną indigo sluoksnį, ji atrodo violetinai raudona.

(ii) Ličio spektras turi Na-linijos kairiajame šone vieną raudoną liniją (670,8 μμ).

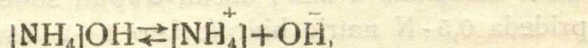
Pastaba.— (i) Kadangi natrio liepsnos šviesa nepereina nei pro kobalto stiklą, nei pro indigo sluoksnį tai, esant dar ir natrio, ličiui aptikti liepsnos spalva observuojama pro ploną kobalto stiklo ar indigo sluoksnį.

(ii) Ličiui aptikti, esant dar ir kalio, įneša į liepsną iš vieno šono magnezijos lazdelę, suvilgytą grynu kalio druskos tirpalu, o iš kito šono magnezijos lazdelę, suvilgytą tiriamuoju tirpalu. Jei tiriamame tirpale ličio tikrai yra, tai, žiūrint pro indigo ploną sluoksnį, tiriamos substancijos liepsnos nudažymas atrodo daugiau raudonas, kaip gryno kalio.

AMONIS-[NH_4].

§ 510. Kompleksinis radikalas amonis-[NH_4] vaidina savo junginiuose šarmingo metalo rolę. Galimas dalykas, kad tam tikromis sąlygomis šis kompleksinis radikalas egzistuoja ir palaidam stovy; tačiau tai dar nepasisekė tikrai nustatyti. Užtat amonio jonai [$\overset{+}{NH_4}$] pasitaiko labai dažnai; jie yra monovalenčiai.

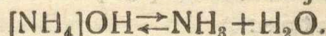
Amonis gali sudaryti bazę-amonio hidroksidą-[NH_4]OH, kuris veikia panašiu būdu, kaip ir šarmai (NaOH, KOH, $Ba(OH)_2$, LiOH ir tt.). Reikia tačiau pažymėti, kad amonio hidroksidas-[NH_4]OH priklauso silpnųjų šarmų, vadinasi, jo elektrolitinė disociacija:



$$[NH_4]OH \rightleftarrows [\overset{+}{NH_4}] + \overset{-}{OH},$$

vyksta gana silpnai viršutinio iešmelio kryptimi (žiūr. §§ 12, 13, 16). Svarbu taip pat priminti, kad amonio hidroksidas-[NH_4]OH (ar tai sveikųjų molekulų-[NH_4]OH, ar tai amonio ir hidroksilo jonų-[$\overset{+}{NH_4}$] ir $\overset{-}{OH}$ pavidalu) vandeniniam tirpale ne-

gali egzistuoti labai didelėmis koncentracijomis ir susiskaido:



$$[NH_4]OH \rightleftarrows NH_3 + H_2O.$$

Tokiu būdu, kai tik pasitaiko būti drauge amonio jonams - $[\overset{+}{NH_4}]$ ir hidroksido jonams - $\overset{-}{OH}$, jie tuojau ima asociuotis, sudarydami amonio hidroksido molekulas, kurios, toliau, susiskaido į amoniaką ir vandenį*). Taigi, amonio hidroksido tirpaluose susidaro pusiausvira tarp amonio jonų - $[\overset{+}{NH_4}]$, hidroksilo jonų - $\overset{-}{OH}$, amoniako molekulų - NH_3. Kiekybiniai santykiai toje pusiausviroje, apibūdinami lygtimi:

$$\frac{\left[[\overset{+}{NH_4}]\right] . \left[\overset{-}{OH}\right]}{\left[[NH_4]OH\right]} = \text{const.} = 1{,}75 . 10^{-5}.$$

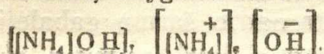
Sakytoj lygty $[[NH_4]OH]$ reiškia brutto ir amonio hidroksido $[NH_4]OH$, ir amoniako - NH_3 koncentraciją.

O kokie kiekybiniai santykiai susidaro tarp amoniako ir amonio hidroksido koncentracijų - $[NH_3]$ ir $[[NH_4]OH]$ pusiausviroj:



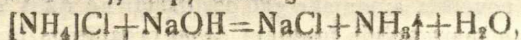
$$[NH_4]OH \rightleftarrows NH_3 + H_2O,$$

dar nepasisekė tikrai nustatyti; galima manyti, kad amoniako koncentracija - $[NH_3]$ paprastai vartojamuose „amonio hidroksido" tirpaluose yra nemaža, sulyginant su amonio hidroksido ir jo jonų koncentracijomis —



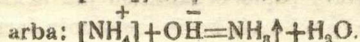
$$[[NH_4]OH], \left[[\overset{+}{NH_4}]\right], \left[\overset{-}{OH}\right].$$

§ 511. Šarmų - NaOH, KOH, $Ca(OH)_2$, $Ba(OH)_2$ veikimas.— Pigiai suardo amonio druskas, ypač aukštesnėj temperatūroj; taip, antai:



$$[NH_4]Cl + NaOH = NaCl + NH_3\uparrow + H_2O,$$

arba:

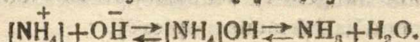


$$[\overset{+}{NH_4}] + \overset{-}{OH} = NH_3\uparrow + H_2O.$$

Pastaba. — Reakcija čia eina iki galo, kadangi reakcijos produktas - NH_3 išeina garais: amoniako tirpingumas karštam vandeny, be to dar esant ir stiprių šarmų, yra visai mažas.

---

*) Amonio jonai - $[\overset{+}{NH_4}]$ ir hidroksilo jonai - $\overset{-}{OH}$ gali koegzistuoti greta vienas kito tik labai mažomis koncentracijomis; vadinasi, jei būtų suleista du skystimu ir vienam jų būtų daug $\overset{-}{OH}$ jonų, o kitame $[\overset{+}{NH_4}]$ jonų, tai bendrame skystime šių jonų žymi dalis pranyks, einant reakcijai:



$$[\overset{+}{NH_4}] + \overset{-}{OH} \rightleftarrows [NH_4]OH \rightleftarrows NH_3 + H_2O.$$

§ 512. Pasidaręs dujų pavidalo amoniakas*) gali būti pažintas:

(i) iš savo kvapo;

(ii) iš to, kad jis dedasi į reakciją su rūgštimis, sakysime, su druskos rūgšties garais, pasidarant baltiems dūmams; tai atsitinka jei, antai, konc. druskos rūgštimi suvilgyta stiklo lazdelė būtų laikoma ties amonio druskos ir šarmų mišiniu;

(iii) iš to, kad amoniako garai raudoną lakmaus popierėlį nudažo mėlynai, o kurkumo popierėlį rusvai;

(iv) iš to, kad amoniako garai išskiria iš gyvsidabrio(I) druskų juodą metalinį gyvsidabrį (žiūr. § 105).

§ 513. Palaido amoniako reakcijos atlikimas. — I. Variantas. — Į sausą porceleninį tiglį deda tiriamosios substancijos tirpalo**) ar suvilgytų vandeniu miltelių, paskui kietų natrio šarmų - NaOH ar degintų kalkių - CaO gabalėlį ir tuč tuojau apvožia tiglį porceleniniu dangčiu***), kurio vidujinėje pusėj iš anksto prilipdo vandeniu suvilgytą raudoną lakmaus popierėlį****). Jei, penkioms minutėms praslinkus, raudonas lakmaus popierėlis pasidaro mėlynas, tai rodo amoniako esant.

II. Variantas. — Į laibą mėgintuvėlį deda tiriamosios substancijos tirpalo, paskui kietą natrio šarmų gabalėlį ir užkemša mėgintuvėlį guminiu kamščiu, į kurį tampriai įkištas yra stiklinis (Jenos stiklo!) vamzdelis. Palaidas vamzdelio galas (kamščio viršuje) neturi būti trumpesnis, kaip 3 cm.;

---

*) Šarmų poveikiu amoniako gali pasidaryti ne tik iš amonio druskų, bet ir iš kitų neorganinių junginių (apie organinius jau nekalbant). Ypač pavojingi yra šiuo atžvilgiu cianidai, kurie reaguoja šarmingame tarpe pagal tokią, antai, schemą:

$$KCN + 2H_2O \rightleftarrows HCO_2K + NH_3 \uparrow.$$

Tačiau gyvsidabrio(II) cianidas $Hg(CN)_2$ nesiduoda šarmų veikiamas, todel, norint, kad ir iš kitų cianidų, šarmų veikiamų, nepasidarytų amoniako, reikia pridėti į dirbamąjį mišinį gyvsidabrio oksido - HgO.

**) Užtenka keleto lašų.

***) Galima pasinaudoti čia ir Jenos stiklo plokštele, bet reikia vengti paprasto stiklo, nes kartais atsitinka, kad toksai stiklas paleidžia pakankamai šarmų, kad raudonas lakmaus popierėlis taptų mėlynas.

****) Šiam atlikti ant dangčio (jo vidujinėj pusėj) deda vieną vandens lašą, o paskui prispaudžia lakmaus popierėlį.

į šį palaidą (viršutinį) vamzdelio galą turi būti įdėta raudono lakmaus popierėlio juostelė 2 — 1,5 cm. ilgio; lakmaus popierėlio viršutinis galas turi būti žemiau vamzdelio galo 0,5 — 1 cm.; lakmaus popierėlis turi laikytis vamzdely laisvai ir jokiu būdu neturi aklai užkimšti vamzdelio*). Užkimšę mėgintuvėlį kalbamuoju kamščiu su vamzdeliu, mišinį atsargiai šildo. Esant amoniako, šis buvęs raudonas lakmaus popierėlis pasidaro mėlynas.

Pastaba. — (i) Metaliniai jonai nekliudo šiai reakcijai.

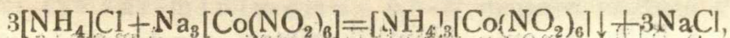
(ii) Raudono lakmaus popierėlio vietoj galima pavartoti paprastojo filtruojamojo popierio gabalėlis, gyvsidabrio(I) nitratu-$Hg_2(NO_3)_2$ suvilgytas. Amoniako garams paveikus, sakytas popieris pajuosta.

§ 514. Heksametileno-tetraminopikrato reakcija. — Amoniako garai, veikdami 1% pikrino rūgšties tirpalą formaldehide, sudaro kristalines heksametileno-tetraminopikrato nuosėdas.

Reakcijos atlikimas. — Reakciją atlieka pagal § 513(I), tik lakmaus popierėlio vietoj uždeda ant dangčio ar ant stiklinės plokštelės vieną lašą 1% pikrino rūgšties prisotinto tirpalo formaldehide**). Reakcijai padaryti jautresnę, šis tirpalas patariama prisotinti jau paruoštu heksametileno-tetraminopikratu.

§ 515. Reakcija su natrio kobalto(III) heksanitritu-$Na_3[Co(NO_2)_6]$. — Iš neutralių ar silpnai parūgštintų ar, pagaliau, silpnai parūgštintų kalio tirpalų išskiria geltonas nuosėdas. Reakcija vyksta pagal tokią, sakysime, schemą:

$$3[NH_4]Cl + Na_3[Co(NO_2)_6] = [NH_4]_3[Co(NO_2)_6]\downarrow + 3NaCl,$$



arba: $3[NH_4]^+ + [Co(NO_2)_6]^{---} = [NH_4]_3[Co(NO_2)_6]\downarrow$.

Nuosėdų savybės. — (i) Gana blogai tetirpsta vandeny (nuosėdų 1 gr. vandens 1000 cm.^{3}) paprastoj temperatūroj.

(ii) Šildomos kartu su natrio šarmais, išskiria palaidą amoniaką (skirtumas tarp kalio ir amonio sudarytų nuosėdų).

---

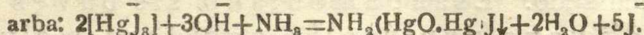
*) Lakmaus popierėlis reikia labai maža suvilgyti vandeniu jau po to, kai jis yra įdėtas į vamzdelį; tai galima atlikti, uždedant ant jo mažą vandens lašą (nuo kapiliaro galo).

**) Porceleninio dangčio vietoj reikia pavartoti čia stiklinę plokštelę.

§ 516. Nessler'io reakcija. — Nessler'io reagentas—kalio gyvsidabrio(II) trijodido - $K[HgJ_3]$ tirpalas šarmuose išskiria iš amonio druskų tirpalų rausvai rusvas nuosėdas, arba, jei amonio druskų koncentracija būtų labai maža, suteikia tirpalui geltoną spalvą.



$$2K[HgJ_3]+3KOH+NH_3=NH_2(HgO.Hg)J\downarrow+2H_2O+5KJ,$$



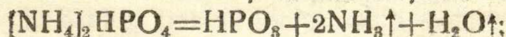
arba: $$2[HgJ_3]^- +3O\bar{H}+NH_3=NH_2(HgO.Hg)J\downarrow+2H_2O+5\bar{J}.$$

Pastaba. — Esant drauge sunkiųjų metalų druskų, šaltas tiriamasis tirpalas veikiamas natrio šarmais, paskui mišinys filtruojamas ir tik tuomet veikiamas Nessler'io reagentu.

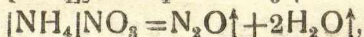
§ 517. Druskos rūgšties ir azoto rūgšties mišinio veikimas.— Išgarinant sausai amonio chlorido 50 mgr. su konc. druskos rūgšties 10 cm.^{3} ir konc. azoto rūgšties 1 cm.^{3} lieka amonio druskų tik pėdsakai

Pastaba.— Amonio druskų pėdsakai duodasi suardomi natrio nitrito ir acto rūgšties poveikiu (žiūr. § 496 išnašą).

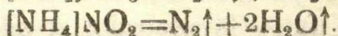
§ 518. **Sausos reakcijos.**— Kai kurios amonio druskos ($[NH_4]Cl$, $[NH_4]Br$ ir t. t.), kaitinamos, lengvai lekia ir nugula šaltesnėse vietose baltais milteliais (kitaip sakant, sublimuojasi), o kitos amonio druskos, kaitinamos, susiskaido:



$$[NH_4]_2HPO_4=HPO_3+2NH_3\uparrow+H_2O\uparrow;$$



$$[NH_4]NO_3=N_2O\uparrow+2H_2O\uparrow,$$



$$[NH_4]NO_2=N_2\uparrow+2H_2O\uparrow.$$

PENKTOSIOS ANALITINĖS GRUPĖS IŠTYRIMAS.

§ 519. **Amonio identifikavimas.** — Amonis galima identifikuoti tik originalioj tiriamoj substancijoj, bet ne sistemingoj analizio eigoj, nes juk, atskiriant grupes III ir IV, įvedama į dirbamąją substanciją amoniako ir, bendrai, amonio druskų. Originali substancija gali būti ar miltelių (suvilgytų vandeniu), ar tirpalo pavidalu. Reakciją atlieka pagal § 513. Mėlynas lakmaus popierėlio nudažymas rodys amonio esant.

§ 520. **Šarmingųjų metalų preliminarinis pažinimas, būtent iš liepsnos nudažymo reakcijų.** — Natriui aptikti geriausiai tinka originalios tiriamos substancijos tirpalas (druskos rūgšty ar azoto rūgšty). Jei šio tirpalo (kiek galima

sukoncentruoto) įvesti ant platinos vielos ar ant magnezijos lazdelės į degyklos liepsną, tai, esant natrio, liepsna įgauna geltoną spalvą ir tai gana ilgam laikui (ne mažiau 4 sekundžių). Jei spalva būtų neryški, arba, jei ji išsilaikytų tik 1—2 sekundes, tai natrio klausimas reikia laikyti neišspręstas ir reikia natris ieškoti sistemingoj analizio eigoj (žiūr. §§ 526, 535).

Kai del kalio bei ličio, tai jų pažinimas iš liepsnos nudažymo reakcijų yra daugiau komplikuotas; dažnai čia negalima apsieiti be atatinkamo šviesos filtro (indigo prizmos, kobalto stiklo ir t. t.; žiūr. §§ 500 ir 509).

§ 521. Tiriamosios substancijos sistemingam grupės V (metalų Mg, K, Na, Li) analiziui paruošimas. — Jei tiriamoj substancijoj būtų amonio druskų (o § 461 filtrate tikrai yra daug amonio druskų), tirpalą garina sausai, truputį kaitina, paskui pakartotinai garina, pridėdami kaskart po 1—2 cm.³ konc. azoto rūgšties, pagaliau dar sykį kaitina ir tai gana smarkiai, kol paliaus ėję amonio druskų dūmai ir NO bei NO_2 garai.

Liekanos.— Magnio oksidas, ličio hidroksidas; kalio, natrio, ličio nitritai bei nitratai.

Magnio, kalio ir natrio identifikavimas (ličio nėsant).

I. Variantas.

§ 522. Tirpalo paruošimas.— § 521 liekanas (MgO ir Na-, K-nitritai bei nitratai) tirpina vandeny, pridėdami tikrai minimalius 0,5-N druskos rūgšties kiekius (keletą lašų) ir visa šildydami. Taip paruoštame skaidriame tirpale gali būti magnio, natrio ir kalio.

§ 523. Magnio identifikavimas.— § 522 tirpalo $^1/_8$—$^1/_6$ dalį suleidžia su konc. amoniaku ir natrio hidrofosfatu $\cdot Na_2HPO_4$ pagal § 490 nurodymus ir visą mišinį stropiai suplaka. Kuriam laikui praslinkus (kartais net kelioms valandoms), atsiranda kristalinių magnio amonio fosfato - $Mg[NH_4]PO_4.aq.$ nuosėdų.

Reikia tačiau turėti galvoj, kad čia į nuosėdas gali patekti ir mangano, cinko ir, bendrai, grupių III ir IV metalų, jei tik jie nebuvo tinkamai išskirti savo laiku. Todel šioj vietoj tenka dar atlikti viena žemiau nurodomų reakcijų.

(i) Gautųjų fosfato nuosėdų dalį nagrinėja per mikroskopą, ar tikrai kristalai turi charakteringas formas (Fig. 11, 12, 13). Dar geriau būtų atlikti čia mikrochemišką reakciją su § 522 tirpalo lašu (žiūr. § 491).

(ii) Gautas fosfato nuosėdas nufiltruoja ir paskui pakartotinai (2—3 sykius) perplauna vis nauja difenilkarbazido ir šarmų mišinio porcija (žiūr. § 492); liekanas plauna paskui karštu vandeniu, kol, pagaliau, perplaunamasis skystimas ims eiti be spalvos. Magnio esant, liekanos ant filtro nusidažo raudonai violetine spalva.

(iii) § 522 tirpalo 1 cm.^{3} suleidžia su alkoholinio 1, 2, 5, 8-oksiantrachinono tirpalo 1 — 2 cm.^{3} ir paskui dar su 2-N šarmų keletu lašų. Kuriam laikui praslinkus (kartais keletui valandų), atsiranda, magnio esant, mėlynos nuosėdos ar tik rugiagėlių spalva (žiūr. § 493).

§ **524.** Magnio pašalinimas. — § 522 tirpalą (jo didesnę dalį) pila į porcelieninę lėkštėlę ir suleidžia su bario hidroksido - $Ba(OH)_2$ tirpalu iki ryškiai šarmingos reakcijos. Reagento, t. y. bario hidroksido tirpalo reikia dėti tiek, kad nuo naujai pridedamos jo porcijos jau nebesidarytų nuosėdų; tačiau didelis jo perteklius vis delto komplikuoja tolesnį analizį, todel yra vengtinas. Visą mišinį dabar šildo, iki užvirs, ir paskui, truputį ataušinę, filtruoja. Nuosėdose — magnis (magnio hidroksido pavidalu), bario dalis (bario karbonato pavidalu*); filtrate — kalis, natris, bario dalis (bario hidroksido pavidalu).

Gautąjį filtratą suleidžia su amonio karbonatu, užvirina trumpam laikui ir visą mišinį filtruoja. Nuosėdose lieka visas baris, o į filtratą patenka tik kalis bei natris drauge su amonio druskomis.

Filtratui atpalaiduoti nuo amonio druskų, garina jį sausai, kaitina, paskui pakartotinai garina, pridėdami kaskart po 1—2 cm.^{3} konc. azoto rūgšties, pagaliau dar sykį kaitina ir tai gana smarkiai, kol paliaus ėję amonio druskų dūmai ir NO bei NO_2 garai. Liekanas tirpina mažam vandens kieky ir paskui visa filtruoja per mažą filtrą.

*) Pasidaro oro anglies 2-oksido—CO_2 poveikiu. Be $BaCO_3$, gali dar būti čia ir $BaSO_4$, jei originalioj substancijoj buvo sieros rūgšties ar sulfatų.

Filtratas. — Kalis, natris (nitritų bei nitratų pavidalu).

§ 525. Kalio identifikavimas. — Atpalaiduotą nuo amonio, nuo bent kiek didesnių kiekių magnio, kalcio bario ir nuo grupių I, II, III metalų neutralų*) tiriamąjį tirpalą, t. y. § 524 filtrato dalį suleidžia su lygiu naujai pagaminto natrio kobalto heksanitrito tirpalo tūriu, mišinį suplaka ir laiko beveik 10 min. Geltonos kristalinės nuosėdos ($K_2Na[Co(NO_2)_6]$, event. $KNa_2[Co(NO_2)_6]$) rodys kalio esant. Jei norima padaryti reakciją dar jautresnę galima pridėti dar alkoholio (pusę dirbamojo mišinio tūrio).

§ 526. Natrio identifikavimas. — (i) Atpalaiduotą nuo grupių I, II, III, IV metalų ir nuo magnio bei amonio neutralų tiriamąjį tirpalą (t. y. § 524 filtrato dalį) sukoncentruoja iki mažo tūrio, suleidžia su kalio stibiato skaidriu tirpalu (lygiais tūriais) ir laiko keletą valandų. Kristalinės nuosėdos NaH_2SbO_4.aq. (ant mėgintuvėlio sienelių ir dugno) rodys natrio esant.

Jei tiriamojo tirpalo būtų labai maža, sukoncentruoja jį iki lašo, perkelia ant stiklo plokštelės, prideda skaidraus kalio stibiato tirpalo vieną lašą, trina gerai aplydyta stiklo lazdele ir paskui žiūri per mikroskopą. Gana ryškūs kristalai (žiūr. Fig. 14) rodys natrio esant**).

(ii) Dar tinkamesnė būtų čia reakcija su cinko uranilo acetatu (žiūr. § 503). Žalsvai geltonos kristalinės nuosėdos ($(UO_2)_3ZnNa(CH_3CO_2)_9 . 9H_2O$) rodys čia natrio esant. Tik čia reikia turėti galvoj, kad kalio koncentracija nebūtų bent kiek didesnė ir kad dirbamasis mišinys (kai visa suleista, kas reikalinga § 503 reakcijai) nestovėtų ilgiau, kaip 15 minučių, nes tuomet gali pasidaryti nuosėdų ir nėsant natrio. Taigi, jei § 525 reakcija yra parodžiusi esant labai daug kalio, reikia iš pradžių tiriamas tirpalas tinkamai praskiesti ir tik po to suleisti jis su cinko uranilo acetatu (natriui aptikti).

*) Jei tirpalas būtų šarmingos reakcijos, galima parūgštinti acto rūgštimi

**) Jei kalio būtų daugiau, kaip natrio iki 20 kartų, gali susidaryti kitos rūšies kristalų.

II. Variantas*).

§ 527. Magnio atskyrimas.— Kadangi § 521 liekanose (o jų gauta pakartotinai garinant tiriamąjį tirpalą su konc. azoto rūgštimi ir paskui gana smarkiai pakaitinus jau sausą substanciją) esti magnio tik oksido pavidalu, tai magnio atskyrimas galima atlikti čia tokiu būdu: sakytas § 521 liekanas veikia šaltu 2-N amoniaku, visa gerai maišo, o paskui filtruoja.

Liekanos.— Magnio oksidas.

Filtratas.— Kalio ir natrio nitritai bei nitratai ir magnio pėdsakai**).

§ 528. Magnio identifikavimas. — § 527 liekanas tirpina vandeny, pridėdami minimalius 0,5-N druskos rūgšties kiekius ir su gautuoju skaidriu ir labai silpnai rūgščiu tirpalu atlieka magniui identifikuoti reakcijas pagal § 523.

§ 529. Kalio ir natrio identifikavimas.— § 527 filtratą garina sausai, paskui prideda konc. azoto rūgšties keletą lašų, vėl garina ir paskui kaitina, amonio druskoms pašalinti. Liekanas dabar tirpina vandeny ir su taip paruoštu tirpalu atlieka:

(i) kaliui identifikuoti reakcijas pagal § 525;

(ii) natriui identifikuoti reakcijas pagal § 526.

Magnio, kalio, natrio, ličio identifikavimas.

I. Variantas.

§ 530. Magnio pažinimas. — § 521 liekanas (magnis, kalis, natris, litis) tirpina vandeny, pridėdami tikrai minimalius 0,5-N druskos rūgšties kiekius (keletą lašų ar kiek daugiau) ir visa šildydami. Taip paruoštame skaidriame tirpale gali būti magnio, natrio, kalio ir ličio.

(i) Mažą ankščiau sakyto tirpalo dalį (iki 0,5 cm.^{3}) suleidžia su alkoholinio 1, 2, 5, 8-oksiantrachinono tirpalo 0,5—1 cm.^{3}

*) Galima pavartoti tik tuomet, jei dirbamame tirpale nėra sieros rūgšties bei sulfatų; sulfatams pašalinti galima pavartoti švino nitratas (žiūr. puslapio 321 išnašą).

**) Iki 1% magnio pereina čia į tirpalą, bet tai jau nekliudys natriui bei kaliui identifikuoti reakcijoms.

ir paskui dar su 2-N šarmų keletu lašų. Kuriam laikui praslinkus (kartais keletui valandų), atsiranda, magnio esant, mėlynos nuosėdos ar tik rugiagėlių spalva (žiūr. § 493).

(ii) Mažą to pat tirpalo dalį (iki 1 cm.[3]) suleidžia su difenilkarbazido ir šarmų mišiniu (žiūr. § 492), visa užvirina ir paskui, kiek ataušinę, filtruoja per labai mažą filtrą. Surinktas ant filtro liekanas plauna dabar karštu vandeniu, kol perplaunamasis vanduo ims eiti be spalvos (ne daugiau!) Raudonai violetinė liekanų spalva rodys magnio esant.

§ 531. Magnio pašalinimas. — Jei magnis § 530 operacijų eigoj būtų įrodytas, arba, jei bendrai kiltų tam tikrų abejonių jo atžvilgiu, tenka imtis priemonių atskirti jis. Atskyrimo reikalams galima pavartoti paruoštas, einant § 530 nurodymais tirpalas, arba, dar geriau, § 521 liekanos.

Magniui atskirti prideda prie dirbamos substancijos iki 5 cm.[3] 2-N sieros rūgšties ir visa garina iki pasirodys sunkieji sieros rūgšties garai ir dar toliau, kol bus išgarintas visas skystimas (liks tik truputis drėgnų nuosėdų). Liekanas dabar apipila 2-3 cm.[3] vandens ir paskui veikia jas bario hidroksido $Ba(OH)_2$ tirpalu porcelaninėj lėkštelėj, gerai visa maišydami ir pridėdami reagento tiek, kol naujos jo porcijos jau nebedaro nuosėdų. Visą mišinį užvirina ir filtruoja.

Nuosėdos.— Bario sulfatas, magnio hidroksidas ir bario karbonato pėdsakai*).

Filtratas. — Šarmingųjų metalų bei bario hidroksidai.

§ 532. Magnio patikrinimas.— § 531 nuosėdas vieną kartą perplauna ant filtro 2-N kalio šarmų (ir labai praskiesto kalio (ar natrio) sulfato) tirpalu, ličio pėdsakams pašalinti. Liekanas dabar pakartotinai veikia ant filtro vienu ir tuo pačiu 0,1 — 0,2-N sieros rūgšties kiekiu; tokiu būdu paruoštas ekstraktas turi rodyti lakmaus atžvilgiu rūgščią reakciją, tačiau pageidaujama, kad jame būtų tik labai maža palaidos sieros rūgšties. Su taip pagamintu tirpalu atlieka magniui identifikuoti reakciją pagal § 490 nurodymus.

*) $BaCO_3$ čia pasidaro, veikiant oro anglies 2-oksidui CO_2 bario hidroksidą—$Ba(OH)_2$.

Reakcijai padaryti jautresnę, kalbamąjį tirpalą suleidžia su dvigubu 96% alkoholio tūriu, gerai suplaka ir, 2—3 minutems praslinkus, nufiltruoja event. pasidariusias nuosėdas. Taip paruoštą skaidrų skystimą suleidžia pagaliau su konc. amoniaku ir nedideliu 1-N natrio hidrofosfato-Na_2HPO_4 kiekiu. Ilgesniam laikui (mažiausia pusvalandžiui) praslinkus, atsiranda baltų kristalinių nuosėdų ($Mg[NH_4]PO_4.aq.$)*).

§ 531 filtrato (šarminųjų metalų bei bario hidroksidai) ištyrimas.

§ 533. Bario pašalinimas. — Į § 531 filtratą, leidžia anglies 2-oksido-CO_2 pertekliu, visą mišinį virina, dar leidžia labai maža anglies 2-oksido-CO_2, truputį šildo ir laiko visa beveik 10 minučių, pagaliau filtruoja. Filtratą suleidžia su prask. druskos rūgštimi iki ryškiai rūgščios reakcijos, visą skystimą išgarina visai sausai ir truputį kaitina.

Liekanos.— KCl, NaCl, LiCl.

§ 534. Ličio atskyrimas.— § 533 sausas liekanas apipila absoliučiu alkoholiu, prisotintu sausomis HCl dujomis, visa gerai sutrina ir pagaliau perkelia į sausą mėgintuvėlį. Dabar, aušindami mėgintuvėlį, leidžia į dirbamąjį mišinį visai sausų ir grynų HCl dujų srovę, kol visas mišinys bus gerai prisotintas HCl atžvilgiu. Pagaliau mėgintuvėlį užkemša kamščiu ir laiko taip pusvalandį. Taip paruoštąjį mišinį filtruoja per mažą sausą filtrą ir truputį perplauna (vieną kartą) absoliučiu alkoholiu, prisotintu HCl dujų atžvilgiu**).

Liekanos.— KCl, NaCl.

Filtratas.— LiCl.

§ 535. Kalio ir natrio identifikavimas. — § 534 liekanas tirpina mažame vandens kieky ir su tirpalu atlieka reakcijas pagal §§ 525 ir 526 natriui ir kaliui identifi-

*) Be to, ištiria gautųjų nuosėdų kristalų formą arba daro su nuosėdomis patikrinamąją difenilkarbazido reakciją (žiūr. § 492).

**) Sausų HCl dujų srovę gauna, lašindami (iš dalomojo piltuvėlio) konc. sieros rūgšties į kolbutę su konc. druskos rūgštimi. Leidžiant HCl dujų į dirbamąjį mišinį, reikia stropiai žiūrėti, kad dirbamas mišinys nebūtų įtrauktas atgal, t. y. per vedamąjį vamzdį į kolbutę, o tai gali atsitikti, nes dirbamas mišinys gana smarkiai adsorbuoja HCl dujas.

kuoti. Atliekant natriui identifikuoti reakcijas, reikia turėti galvoj, jog didelė kalio koncentracija gali čia pakenkti.

§ 536. Ličio identifikavimas. — (i) Gautąjį pagal § 534 nurodymus filtratą garina beveik sausai, liekanas veikia 96% alkoholio 1 cm.^{3}, paskui 1—2 cm.^{3} konc. amoniako ir laiko keletą minučių, pagaliau filtruoja per sausą filtrą. Dabar tirpalą šildo iki 40°C; į šiltą mišinį prideda 1—2 lašu 0,5-N natrio hidrofosfato-Na_2HPO_4, visa gerai suplakdami. Baltos nuosėdos (Li_3PO_4) rodys ličio esant.

Norėdami išskirti visą litį, sakytą dirbamąjį mišinį suleidžia su 1 cm.^{3} vandens ir paskui su 0,5-N natrio hidrofosfatu, kol vis dar darosi naujų nuosėdų. Iš gautųjų nuosėdų kiekių galima spręsti ir apie ličio kiekį.

(ii) Be to, su § 534 filtratu, išgarintu iki 1 — 2 lašu, patartina atlikti liepsnos nudažymo reakcija pagal § 509, pasinaudojant dar plonu indigo sluoksniu (jei liepsna būtų truputį užteršta kalio ir natrio).

II. Variantas*).

§ 537. Magnio pažinimas ir atskyrimas.— § 521 liekanas (magnis, kalis, natris, litis) tirpina vandeny, pridėdami tikrai minimalius 0,5-N druskos rūgšties kiekius ir visa šildydami. Su taip paruošto tirpalo maža dalimi atlieka magniui aptikti reakcijas pagal § 530 (i) ir (ii).

Jei magnis būtų įrodytas, arba jei kiltų tam tikrų abejonių jo atžvilgiu, tenka imtis priemonių jis atskirti ir būtent: tiriamasis tirpalas pakartotinai garinamas sausai, vis pridedant naujų konc. azoto rūgšties porcijų (po 1 cm.^{3}), paskui sausa substancija gana smarkiai kaitinama; magnis pavirsta čia oksidu, todel jis

*) Norint pavartoti šis variantas, reikia pirmiau visai pašalinti sieros rūgštis (sulfato jonai-$\overline{\overline{SO_4}}$). Šiam reikalui tiriamas tirpalas, dar prieš atliekant § 521 operacijas, pakartotinai garinamas su konc. azoto rūgštimi beveik sausai (chlorido jonams-$\overline{Cl}$ pašalinti), o liekanos tirpinamos vandeny; tokiu būdu gautas skaidrus tirpalas suleidžiamas su 1-N švino nitrato-$Pb(NO_3)_2$ tirpalu, pridedant šio reagento tol, kol dar pasidaro naujų nuosėdų; dabar visas mišinys suplakamas, laikomas 5 minutes ir pagaliau filtruojamas, o filtratas suleidžiamas su H_2S-vandens pertekliumi ir paskui visas mišinys filtruojamas. Taip paruoštas skystimas jau gali būti paleistas į § 521 operacijas.

lengva bus atskirti, veikiant šaltu 2-N amoniaku, visa gerai sumaišant ir paskui filtruojant.

Liekanos.— Magnis.

Tirpalas. — Kalis, natris, litis, amoniakas ir magnio pėdsakai.

§ 538. Magnio patikrinimas.— § 537 liekanas tirpina vandeny, pridėdami tikrai minimalius 0,5 - N druskos rūgšties kiekius ir su gautuoju skaidriu bei labai silpnai rūgščiu tirpalu atlieka reakcijas magniui identifikuoti pagal § 523.

§ 539. Amoniako pašalinimas ir kalio bei natrio atskyrimas. — § 537 tirpalą garina sausai ir paskui truputį kaitina. Tokiu būdu atpalaiduota nuo amoniako substancija pakartotinai garinama, pridedant vis naujų porcijų konc. druskos rūgšties; tai daroma nitratams paversti į chloridus. Gautus sausus chloridus veikia absoliučiu alkoholiu, prisotintu sausomis HCl dujomis*), visa gerai maišo ir paskui filtruoja per absoliučiu alkoholiu suvilgytą mažą filtrą. Į liekanas (a) patenka natrio bei kalio chloridai, o į filtratą — ličio chloridas ir natrio bei kalio chloridų pėdsakai. Filtratą garina dar kartą sausai, sausą substanciją veikia alkoholio ir etero mišiniu, į kurį buvo įleista sausų HCl dujų*), visa gerai maišo ir paskui filtruoja per absoliučiu alkoholiu suvilgytą labai mažą filtrą. Į liekanas (b) patenka natrio bei kalio chloridų pėdsakai, o į filtratą ličio chloridas.

§ 540. Kalio ir natrio identifikavimas. — § 539 liekanas (a) ir (b) ištirpina mažam vandens kieky, sujungia abudu tirpalu į vieną ir atlieka kaliui bei natriui identifikuoti reakcijas pagal §§ 525 ir 526 nurodymus.

§ 541. Ličio identifikavimas. — (i) § 539 filtratą koncentruoja iki 1—2 lašu ir paskui atlieka liepsnos nudažymo reakciją pagal § 509, pasinaudodami dar plonu indigo sluoksniu, jei liepsna būtų truputį užteršta kalio ar natrio.

(ii) Be to litis galima čia identifikuoti ir pagal § 536 (i).

*) Jei būtų sunku paruošti HCl dujų, galima čia apsieiti ir be jų; tik tuomet tektų prie alkoholio ir etero mišinio pridėti po 1—2 lašu konc. druskos rūgšties tirpalo.

§ 542. PENKTOSIOS GRUPĖS METALŲ — MAGNIO, KALIO, NATRIO ATSKYRIMAS IR IDENTIFIKAVIMAS*).

Atskyrę grupės IV metalus (karbonatų pavidalu), likusį tirpalą (filtratą) garina sausai, o liekanas kaitina smarkiai, kol paliaus ėję amonio druskų dūmai. Sausas liekanas pakartotinai garina su konc. azoto rūgštimi, sausą substanciją paskui dar kaitina gana smarkiai ir pagaliau tirpina vandeny su keletu lašų 0,5-N HCl.

Tirpalas.— Magnio, kalio, natrio nitratai, chloridai.

Magnio identifikavimas.— (i) Tirpalo 1/6—1/8 dalį suleidžia su konc. amoniaku ir su natrio hidrofosfatu, mišinį aušina, suplaka ir laiko pusvalandį ar daugiau. **Baltos kristalinės nuosėdos** = $Mg[NH_4]PO_4.6H_2O$. Ištiria nuosėdų kristalų formą mikroskopu, arba daro su nuosėdomis patikrinamąją difenilkarbazido reakciją.

(ii) Tirpalo 0,5—1 cm.³ suleidžia su 1, 2, 5, 8-oksiantrachinono tirpalo 1 cm.³ ir paskui dar su 2-N šarmų keletu lašų. Kuriam laikui praslinkus, **magnio esant, atsiranda mėlynos nuosėdos ar tik rugiagėlių spalva.**

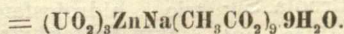
Magnio pašalinimas. — Jei būtų įrodyta magnio esant, paruoštąjį tirpalą veikia bario hidroksidu porcelеninėj lėkštelėj ir, jei naujos bario hidroksido porcijos jau nebepadaro drumzlių, visą mišinį užvirina, aušina ir filtruoja. Filtratą suleidžia su amonio karbonatu, užvirina ir filtruoja. Surinktą skystimą garina sausai, kaitina, paskui pakartotinai garina su konc. azoto rūgštimi ir dar kaitina sausą substanciją. Pagaliau, sausą substanciją tirpina vandeny, event. filtruoja.

Filtratas.— Kalio, natrio nitratai.

Kalio identifikavimas.—Atpalaiduotą nuo amonio ir magnio tirpalą suleidžia su lygiu natrio kobalto (III) heksanitrito tūriu, mišinį suplaka ir laiko 10 min. **Geltonos kristalinės nuosėdos** = $K_2Na[Co(NO_2)_6]$, event. $KNa_2[Co(NO_2)_6]$.

Natrio identifikavimas.— (i) Atpalaiduotą nuo amonio ir magnio tirpalą suleidžia su kalio stibiatu (lygiais tūriais), gerai suplaka ir laiko keletą valandų. **Kristalinės nuosėdos** = $NaH_2SbO_4.aq$.

(ii) Tirpalo 1 cm.³ suleidžia su lygiu uranilo cinko acetato tūriu ir laiko 10—15 min. **Žalsvai geltonos kristalinės nuosėdos** =



= $(UO_2)_3ZnNa(CH_3CO_2)_9.9H_2O$.

(iii) Tirpalo (originalios tiriamos substancijos) 1 lašą įneša į degyklos liepsną. **Ryškus geltonos liepsnos nudažymas,** išsilaikąs ne mažiau, kaip 3 sekundes, **rodo natrio esant.**

---

*) Reakciją amoniui identifikuoti atlieka visai atskiroj originalios substancijos porcijoj pagal § 519.

§ 543. PENKTOSIOS GRUPĖS METALŲ — MAGNIO, KALIO, NATRIO, LIČIO ATSKYRIMAS IR IDENTIFIKAVIMAS.

Atskyrę grupės IV metalus (karbonatų pavidalu) likusį tirpalą (filtratą) garina sausai, o liekanas kaitina smarkiai, kol paliaus ėję amonio druskų dūmai. Sausas liekanas pakartotinai garina su konc. azoto rūgštimi, sausą substanciją paskui dar kaitina gana smarkiai ir pagaliau tirpina vandeny su keletu lašų 0,5-N HCl.

Tirpalas.— Magnio, kalio, natrio nitratai, chloridai.

Magnio pažinimas.—(i) Tirpalo 0,5 cm.^{3} suleidžia su 1, 2, 5, 8-oksiantrachinono tirpalo 0,5—1 cm.^{3} ir dar su 2-N kalio šarmų. Kuriam laikui praslinkus, **magnio esant, atsiranda mėlynos nuosėdos ar tik rugiagėlių spalva.**

(ii) Tirpalo 0,5 — 1 cm.^{3} suleidžia su difenilkarbazido ir šarmų mišiniu, visa užvirina ir ataušinę filtruoja. Surinktas ant filtro nuosėdas perplauna karštu vandeniu. **Raudonai violetinėliekanų spalva rodys magnio esant.**

Magnio pašalinimas. — Jei būtų įrodyta magnio esant, paruoštąjį tirpalą išgarina sausai, paskui suleidžia su 2-N sieros rūgštimi (iki 5 cm.^{3}) ir visa garina iki pasirodys sunkieji sieros rūgšties garai; garinimą daro ir toliau, iki bus išgarintas visas skystimas. Liekanas dabar apipila 2—3 cm.^{3} vandens ir paskui veikia bario hidroksidu porceleninėj lėkštelėj, visa gerai maišydami ir pridėdami reagento tiek, kad naujos jo porcijos jau nebedarys nuosėdų. Visą mišinį virina ir filtruoja.

Nuosėdos. — $BaSO_4$, $Mg(OH)_2$, $BaCO_3$.

Magniui nuosėdose patikrinti, vieną kartą perplauna jas ant filtro 2-N kalio šarmais. Po to pakartotinai veikia jas ant filtro vienu ir tuo pačiu 0,1 — 0,2-N sieros rūgšties kiekiu. Surinktą ekstraktą suleidžia su dvigubu 96% alkoholio tūriu, nufiltruoja event. pasidariusias nuosėdas, pirmiau gerai suplakę dirbamąjį mišinį. Skaidrų skystimą suleidžia su konc. amoniaku ir nedideliu 1-N natrio hidrofosfato kiekiu. **Baltos kristalinės nuosėdos** (mišiniui pastovėjus pusvalandį ar daugiau) = $= Mg[NH_4]PO_4.aq.$ Ištiria nuosėdų kristalų formą, arba daro su nuosėdomis patikrinamąją difenilkarbazido reakciją.

Filtratas.—KOH, NaOH, LiOH, $Ba(OH)_2$. Bariui pašalinti į filtratą leidžia daug CO_2, paskui virina; į mišinį dar leidžia truputį CO_2 ir paskui truputį šildo ir laiko 10 minučių, pagaliau filtruoja. Filtratą suleidžia su prask. druskos rūgštimi iki rūgščios reakcijos ir visa išgarina sausai, o paskui kaitina. Liekanas (KCl, NaCl, LiCl) apipila absoliučiu alkoholiu, prisotintu HCl dujų atžvilgiu, ir dar leidžia, aušindami, sausų HCl dujų srovę. Visa laiko (mėgintuvėly) pusvalandį, paskui filtruoja per sausą filtrą ir liekanas perplauna (vieną kartą) absoliučiu alkoholiu, prisotintu HCl dujų atžvilgiu.

Filtratas — LiCl. (i) Garina beveik sausai, veikia 96 nuoš. alkoholio 1 cm.^{3}, paskui 1—2 cm.^{3} konc. amoniako ir laiko keletą minučių, pagaliau filtruoja. Tirpalą šildo iki 40°C, suleidžia su 1 — 2 lašais 0,5-N natrio hidrofosfato, gerai suplaka. **Baltos nuosėdos** $= Li_3PO_4$.

(ii) Filtrato dalį garina iki 1 — 2 lašų ir įneša ant magnezijos lazdelės ar platinos vielos į degyklos liepsną. **Karmino raudonas liepsnos nudažymas rodys ličio esant.**

Liekanos — KCl, NaCl. Tirpina vandeny.

Kalio identifikavimas.- Tirpalą suleidžia su natrio kobalto (III) heksanitritu, suplaka ir laiko 10 min. **Geltonos nuosėdos rodys kalio esant.**

Natrio identifikavimas.— (i) Tirpalo dalį suleidžia su kalio stibiatu (lygiais tūriais), gerai suplaka ir laiko keletą valandų. **Kristalinės nuosėdos** $= NaH_2SbO_4.aq.$

(ii) Tirpalo 1 cm.^{3} suleidžia su lygiu uranilo acetato tūriu ir laiko 10—15 min. **Žalsvai geltonos kristalinės nuosėdos** $= (UO_2)_3Zn\ Na(CH_3CO_2)_9.9H_2O$

(iii) Tirpalo (originalios tiriamos substancijos) 1 lašą įneša į degyklos liepsną. **Ryškus geltonas liepsnos nudažymas, kuris išsilaiko ne mažiau, kaip 3 sekundes, rodo natrio esant.**

Pastabos prie penktosios grupės analizio eigos.

***§ 544.** Prie § 520.— (i) Ne kiekvienas mėlynas stiklas yra kobalto stiklas. Taigi, šis šviesos filtras reikia dar patikrinti, žiūrint pro jį į grynos natrio druskos liepsną; šios liepsnos šviesa neturi pereiti per stiklą. Blogam stiklui esant, galima kartais konstatuoti kalis ir tuomet, kai tiriamoj substancijoj iš tikrųjų jo ir nebūtų.

(ii) Liepsnos nudažymo reakcijoms svarbu yra, bendrai imant, vartoti gana koncentruotieji tirpalai.

***§ 545.** Prie § 521, § 527. — (i) Amonio druskoms pašalinti tenka dirbamoji sausa substancija kaitinti gana smarkiai ir, būtent, beveik iki tamsaus raudonumo. Kaitinti iki raudonumo negalima, nes tuomet gali lėkti šarmingųjų metalų druskos. Kaitinimo metu reikia paliesti liepsna pakaitomis tai lėkštelės dugnas, tai sienelės.

Garinant liekanas dar su konc. azoto rūgštimi ir paskui kaitinant jas, amonio druskų pašalinimas yra tobūlesnis.

(ii) Norint pašalinti amonio druskų ir paskutinieji pėdsakai, reikia dirbamos liekanos suleisti su natrio nitrito - $NaNO_2$ bei acto rūgštimi ir pašildyti (žiūr. § 496). Reikia tačiau pastebėti, kad amonio druskų pėdsakai (kiek jų gali likti nuo anksčiau sakytos operacijos (i)) jau nekliudo nei natriui, nei kaliui identifikuoti reakcijoms.

(iii) Kaitinant amonio druskas, kartais gali pasidaryti tamsios substancijos (daugiausia anglies) iš amonio druskų ir filtro popierio liekanų. Taip pat gali čia pasidaryti baltų netirpių liekanų — SiO_2. Sakytieji priemaišai lengvai galima pašalinti, paveikus liekanas prask. azoto rūgštimi ir visą mišinį nufiltravus.

***§ 546.** Prie § 523 ir § 532.— Jei pasidariusių natrio hidrofosfato ir amoniako poveikiu nuosėdų kristalinė forma neatatiktų magnio amonio fosfatą - $Mg[NH_4]PO_4.6H_2O$, galima manyti, kad čia yra mangano, cinko ir gal kitų grupės III metalų, kurie analizio eigoj kartais sunkiai duodasi išskiriami sulfidų pavidalu. Tokiais atvejais tenka sakytose nuosėdose paieškoti mangano, atliekant su nuosėdomis reakcijas pagal § 314 ar § 326 (ii), o cinko pagal § 270 (ištirpinus nuosėdas acto rūgšty).

Be to, sakytose nuosėdose gali būti ir kalcio, stroncio bei bario. Tai lengvai bus galima ištirti, paveikus nuosėdas 2-N sieros rūgštimi, mišinį paskui suleidus su dvigubu 96 % alkoholio tūriu, visa suplakus ir palaikius keletą minučių. Baltos nuosėdos rodys grupės IV metalų esant.

***§ 547.** Prie §§ 527—529.— II. Variantas yra lengvesnis atlikti, kadangi čia nevartojamas bario hidroksidas. Reikia tačiau pažymėti, kad, jei tiriamoj substancijoj būtų labai maža magnio, jis visas gali patekt į § 527 filtratą. Natriui ir kaliui identifikuoti tatai vargu ar sukliudys, bet tuomet tenka ieškoti magnio ir §527 filtrate. Šiam reikalui sakytas filtratas sukoncentruojamas iki mažo tūrio ir su taip paruoštu skystimu atliekamos reakcijos pagal § 523; magnio amonio fosfato reakciją padaryt jautresnę suleidžia dirbamąjį tirpalą su dvigubu 96% alkoholio tūriu, paskui su konc. amoniaku ir nedideliu 1-natrio hidrofosfato kiekiu, visa gerai suplakdami.

***§ 548.** Prie § 536.— (i) Ličiui aptikti iš pradžių tiriamąją substanciją veikia lygiais tūriais alkoholio ir konc. amoniako, nes ličio fosfato tirpingumas yra daug mažesnis, kai esti amoniako ir alkoholio; tačiau didesnių alkoholio kiekių negalima čia pavartoti, nes tuomet lengvai gali pasidaryti $Na_2NH_4PO_4$ nuosėdų; sakytoms nuosėdoms išvengti, dirbamąjį mišinį dar truputį šildo iki 40^0 C. Natrio hidrofosfato iš pradžių deda labai maža, tik 1 — 2 lašu; taip daroma tam, kad būtų išvengtas dirbamojo mišinio praskiedimas. Sakytomis sąlygomis galima dar aptikti 0,5 mgr. ličio.

(ii) Ličiui aptikti, negalima pavartoti amonio hidrofosfato-$[NH_4]_2HPO_4$, kaip tai rodo šitoks pavyzdis: suleidus 96% alkoholio 3 $cm.^3$ su konc. (15-N) amoniako 3 $cm.^3$ ir su 1-N amohidrofosfato-$[NH_4]_2HPO_4$, atsiranda, vienai minutei praslinkus, baltų nuosėdų, ličio visai nėsant.

V. DALIS.

RŪGŠČIŲ ANALIZIS.

§ 549. Elementarinio kokybinio analizio ribose paprastai turima tokios rūgštys bei anionai.

Acetatas - $CH_3C\overline{O}_2$, arsenatas - $\overline{\overline{\overline{AsO_4}}}$, arsenitas - $As\overline{O}_2$, boratas - $\overline{BO_2}$ $(\overline{\overline{B_4O_7}})$ bei boro rūgštis - H_3BO_3, bromidas - $\overline{Br}$, chloratas - $Cl\overline{O}_3$, chloridas - $\overline{Cl}$, chromatas - $\overline{\overline{CrO_4}}$ bei dichromatas - $\overline{\overline{Cr_2O_7}}$, cianidas - $C\overline{N}$, fluoridas - $\overline{F}$, fosfatas - $\overline{\overline{\overline{PO_4}}}$, geležies(II) heksacianidas - $[\overline{\overline{\overline{\overline{Fe(CN)_6}}}}]$, geležies(III) heksacianidas - $[\overline{\overline{\overline{Fe(CN)_6}}}]$, hipochloritas - $Cl\overline{O}$, jodidas - $\overline{J}$, jodatas - $J\overline{O}_3$, karbonatas - $\overline{\overline{CO_3}}$, manganatas - $\overline{\overline{MnO_4}}$, nitratas - $N\overline{O}_3$, nitritas - $N\overline{O}_2$, oksalatas - $\overline{\overline{C_2O_4}}$, perchloratas - $Cl\overline{O}_4$, permanganatas - $Mn\overline{O}_4$, persulfatas - $\overline{\overline{S_2O_8}}$, silicio heksafluoridas - $[\overline{\overline{SiF_6}}]$, silicio rūgštis - SiO_2.aq., sulfatas - $\overline{\overline{SO_4}}$, sulfidas - $\overline{\overline{S}}$, sulfitas - $\overline{\overline{SO_3}}$, tartratas - $\overline{\overline{C_4H_4O_6}}$, tiocianatas - $CN\overline{S}$, tiosulfatas - $\overline{\overline{S_2O_3}}$.

Be to, toj pačioj V. dalyje tenka nagrinėti ir įpalaidi elementai: anglis - C, bromas - Br_2, chloras - Cl_2, fosforas - P, jodas - J_2, siera - S, silicis - Si, kurie priklauso prie ne-metalų; toliau, čia pat tenka nagrinėti ir hidroperoksidas - H_2O_2.

§ 550. Analitinės grupės.— Analiziui bent kiek susisteminti, sakytieji anionai bei rūgštys suskirstomos į atatinkamas grupes. Suskirstymo schema čia sudaroma, imant pagrindan anionų bei rūgščių kai kurias bendras savybes.

Klasifikacija gali būti atlikta čia įvairiais būdais. Viena tokių klasifikacijų ir dedama čia.

Pirmoji grupė: $CH_3C\overline{O}_2$, $C\overline{N}$, $Cl\overline{O}$, $\overline{\overline{CO_3}}$, $N\overline{O}_2$, $\overline{\overline{S}}$, $\overline{\overline{SO_3}}$, $\overline{\overline{S_2O_3}}$; sakytieji anioniai pasižymi tuo, kad jų sudarytos rūgštys yra arba nepastovios, arba lakios.

Antroji grupė: AsO_4^{---}, AsO_2^{-}, BO_2^{-} $\left(B_4O_7^{--}\right)$ bei H_3BO_3, CrO_4^{--} $\left(Cr_2O_7^{--}\right)$, F^{-}, PO_4^{---}, $C_2O_4^{--}$, $[SiF_6]^{--}$, SiO_2.aq., SO_4^{--}, $C_4O_6^{--}$; sakytieji anionai ir rūgštys pasižymi tuo, kad jie reaguodami su bario-Ba^{++} ar kalcio-Ca^{++} jonais, sudaro nuosėdų.

Trečioji grupė: Cl^{-}, Br^{-}, $[Fe(CN)_6]^{----}$, $[Fe(CN)_6]^{---}$, J^{-}, SCN^{-}; sakytieji anionai pasižymi tuo, kad jie, reaguodami su sidabro-Ag^{+} jonais, sudaro netirpių nuosėdų.

Ketvirtoji grupė: NO_3^{-}, ClO_3^{-}, ClO_4^{-}, JO_3^{-}; sakytieji anionai pasižymi tuo, kad jų ir sidabro-Ag^{+}, bario-Ba^{++} ar kalcio-Ca^{++}, kationų sudarytos druskos neblogai, sulyginant, tirpsta vandeny.

Penktoji grupė: MnO_4^{--}, MnO_4^{-}, $S_2O_3^{--}$; sakytieji anionai pasižymi tuo, kad jų sudarytos rūgštys yra geri, bendrai imant, oksidatoriai.

§ 551. Anionų bei rūgščių suskirstymas į grupes toli gražu neturi čia tokios svarbios reikšmės, kaip metalų analizy, nes grupės čia neizoliuojamos, bendrai imant, nuo viena kitos ir, be to, kai kurie anionai galima būtų priskirti prie dviejų, trijų grupių iš karto (CrO_4^{--} bei $Cr_2O_7^{--}$, sakysime, daro nuosėdų su Ba^{++}, su Ag^{+} ir yra oksidatorius, taigi CrO_4^{--} bei $Cr_2O_7^{--}$ galima būtų priskirti prie antrosios, trečiosios, ketvirtosios grupių iš karto). Bendra sisteminga analizio eiga čia retai kada tenka vartoti, ir praktikantui, įvairioms anionų bei rūgščių kombinacijoms esant, tenka taikinti įvairūs metodai. Bendrai, čia daugiau, negu metalų analizy, yra vietos laisvai kompozicijai.

Be rūgščių su anionais į šią V. dalį priskyriami dar palaidi elementai, būtent, ne-metalai; jie sudaro šioj V. dalyj savarankę analitinę grupę.

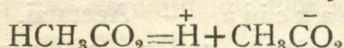
Pastaba. — Anionams bei rūgštims identifikuoti dažnai reikalinga pirmiau atskirti metalai (ypač analitinių grupių I, II, III, IV metalai); tai atsiekiama, virinant tiriamąją substanciją su soda ir nufiltruojant nuosėdas; filtrate tuomet liks daugumas anionų.

PIRMOJI RŪGŠČIŲ BEI ANIONŲ GRUPĖ — ACETATAS - $CH_3C\overline{O}_2$, CIANIDAS - $\overline{CN}$, HIPOCHLORITAS - $Cl\overline{O}$, KARBONATAS - $C\overline{\overline{O}}_3$, NITRITAS - $N\overline{O}_2$, SULFIDAS - $\overline{\overline{S}}$, SULFITAS - $S\overline{\overline{O}}_3$, TIOSULFATAS - $\overline{S}_2\overline{O}_3$.

ACTO RŪGŠTIS - HCH_3CO_2, ACETATAI.

§ 552. Bevandenė acto rūgštis yra kristalinės masės pavidalu; lydosi 17°C, verda 118°C, turi charakteringo kvapo. Vandeny tirpsta bet kuriais tūrio santykiais.

Acto rūgštis - HCH_3CO_2 yra silpna rūgštis; vadinasi, jos elektrolitinė disociacija:



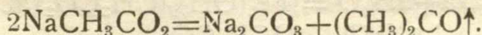
$$HCH_3CO_2 = \overset{+}{H} + CH_3C\overline{O}_2$$

vyksta tik menkai (žiūr. § 10, § 13); jos druskos, vandens veikiamos, tos priežasties dėliai duodasi hidrolizuojamos (žiūr. § 21).

Acto rūgštis pasižymi savo palinkimu sudaryti kompleksines druskas; taip, antai, paprastasis geležies(III) acetatas vargu ar egzistuoja, užtat žinomi yra įvairūs kompleksiniai geležies acetatai: geležies(III) dihidroksi - heksacetato acetatas - $[Fe_3(OH)_2(CH_3CO_2)_6]CH_3CO_2$ ir kiti.

§ 553. Tirpingumas. — Visi acetatai gerai tirpsta vandeny, išimtį sudaro sidabro acetatas - $AgCH_3CO_2$, kuris tirpsta kiek blogiau. Tačiau ir gerai tirpstą acetatai aukštesnėj temperatūroj hidrolizuojasi ir gali sudaryti oksidruskių nuosėdų.

§ 554. Kaitros veikimas. — Visi acetatai, kaitinami, susiskaido: lekia degti galį garai, be to, kaitinamame vamzdely lieka kietos substancijos. Taip, antai:



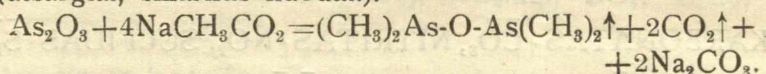
$$2NaCH_3CO_2 = Na_2CO_3 + (CH_3)_2CO\uparrow.$$

§ 555. Kakodilo reakcija. — Švelniai kaitinant mažam mėgintuvėly sausus acetatus*) drauge su labai mažu arseniko(III)

---

*) Jei tiriamas tirpalas buvo rūgštus, reikalinga neutralizuoti jis natrio karbonatu ir tik paskui išgarinti sausai; o jei būtų garinamas rūgštus tirpalas, acto rūgštis gali visa išlėkti.

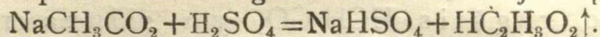
oksido-As_2O_3 ir sausos dehidratuotos sodos kiekiu*), pasidaro kakodilo oksido, kuris pigu pažinti iš nepaprastai biauraus kvapo (atsargiai, smarkūs nuodai!):



$$As_2O_3 + 4NaCH_3CO_2 = (CH_3)_2As\text{-}O\text{-}As(CH_3)_2\uparrow + 2CO_2\uparrow + 2Na_2CO_3.$$

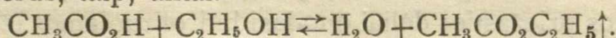
Pastaba. — Reakcija yra labai jautri ir charakteringa; tiesa, kai kurios organinės rūgštys, kaip, antai: sviesto, valeriano ir kitos taip pat daro kakodilo reakciją, tačiau, analizuojant neorganinę substanciją, tokių rūgščių ir nepasitaiko.

§ 556. Sieros rūgšties veikimas. — Konc. sieros rūgštis išskiria iš acetatų palaidos acto rūgšties garus jau paprastoj temperatūroj, o prask. sieros rūgštis—tik aukštesnėj temperatūroj:



$$NaCH_3CO_2 + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HC_2H_3O_2\uparrow.$$

§ 557. Estero reakcija. — Acetatai, veikiami alkoholio ir konc. sieros rūgšties, padaro malonaus vaisių kvapo esterus; taip, antai:



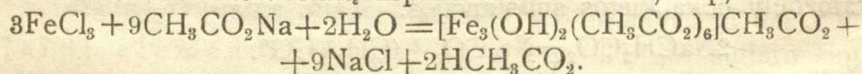
$$CH_3CO_2H + C_2H_5OH \rightleftarrows H_2O + CH_3CO_2C_2H_5\uparrow.$$

Be konc. sieros rūgšties reakcija visai menkai tevyksta, nes pasidaręs reakcijoj vanduo tuojau veiks etilo acetatą; tik tuomet, kai vanduo konc. sieros rūgšties bus suimtas, reakcija galės vykti viršutinio iešmelio kryptimi.

Reakcijos atlikimas. — Deda ant laikrodžių stiklo truputį tiriamosios substancijos, suvilgina alkoholio dvejetu lašų, paskui prideda konc. sieros rūgšties ir visa apvožia kitu laikrodžių stiklu. Keletui minučių praslinkus, prisirenka tiek etero, kad jau galima bus pažinti jis iš kvapo.

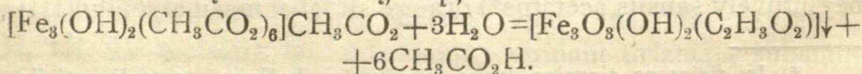
Pastaba. — Reakcija yra daugiau charakteringa, jei etilo alkoholio -C_2H_5OH vietoj būtų pavartotas amilo alkoholis-$C_5H_{11}OH$.

§ 558. Geležies(III) chlorido veikimas. — Nudažo neutralius acetatų tirpalus raudonai; taip, antai:



$$3FeCl_3 + 9CH_3CO_2Na + 2H_2O = [Fe_3(OH)_2(CH_3CO_2)_6]CH_3CO_2 + 9NaCl + 2HCH_3CO_2.$$

Praskiedžiant vandeniu ir virinant tokį raudoną skystimą, atsiranda rusvų nuosėdų, taip, antai:



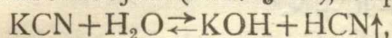
$$[Fe_3(OH)_2(CH_3CO_2)_6]CH_3CO_2 + 3H_2O = [Fe_3O_3(OH)_2(C_2H_3O_2)]\downarrow + 6CH_3CO_2H.$$

*) Visa turi būti stropiai sumaišyta ir sutrinta.

HIDROCIANIDAS-HCN, CIANIDAI.

§ 559. (i) B e v a n d e n i s h i d r o c i a n i d a s verda 26°C ir yra lakus, degus ir nepaprastai nuodingas skystimas, kuris tirpsta vandeny bet kuriais tūrio santykiais; turi karčiųjų migdolų kvapą.

(ii) H i d r o c i a n i d a s, ištirpęs vandeny, rodo l a b a i s i l p n o s monohidrinės r ū g š t i e s savybes ir mažai ką disociuojasi į $\overset{+}{H}$ ir $\overline{CN}$ jonus. Ryšiumi su šiuo šarmingųjų ir žemės šarmingųjų metalų cianidai susiskaido gana gerai, vandens veikiami, t. y. hidrolizuojasi (žiūr. § 19); taip, antai:



$$KCN + H_2O \rightleftarrows KOH + HCN\uparrow,$$

arba: $\overline{CN} + H_2O \rightleftarrows \overline{OH} + HCN\uparrow$ *).

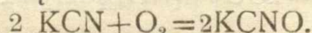
Tos priežasties dėliai sakytieji tirpalai rodo šarmingą reakciją ir turi karčiųjų migdolų kvapą.

(iii) Cianido jonai - $\overline{CN}$ turi didelio palinkimo dėtis su kitais paprastais jonais į kompleksinius ir dažnai labai pastovius jonus.

(iv) P a t i r ū g š t i s - H C N i r j o s p a p r a s t o s (n e k o m p l e k s i n ė s) d r u s k o s y r a n e p a p r a s t a i s m a r k ū s n u o d a i.

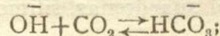
§ 560. Tirpingumas.—Tik š a r m i n g ų j ų b e i ž e m ė s š a r m i n g ų j ų m e t a l ų c i a n i d a i i r g y v s i d a b r i o c i a n i d a s gerai tirpsta vandeny; tačiau daugumas netirpių cianidų ištirpsta kalio ar natrio cianidų poveikiu, nes tuomet pasidaro kompleksinių druskų.

§ 561. Kaitros veikimas.—(i) Š a r m i n g ų j ų m e t a l ų cianidai, kaitinami, lydosi ir tuomet po truputį absorbuoja oro oksigeną, taip antai:



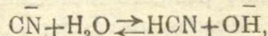
$$2\ KCN + O_2 = 2KCNO.$$

*) Oro anglies 2-oksido poveikiu pranyksta dalis hidroksilo jonų - $\overline{OH}$ pagal schemą:



$$\overline{OH} + CO_2 \rightleftarrows H\overline{CO_3};$$

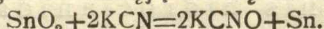
ryšiumi su šiuo reakcija:



$$\overline{CN} + H_2O \rightleftarrows HCN + \overline{OH},$$

dar labiau nukryps viršutinio iešmelio linkme. Tokiu būdu ilgiau pastovėjęs KCN ar NaCN tirpalas virsta pagaliau kalio ar natrio karbonato tirpalu, o HCN išeina garais.

Pastaba. — Panaši reakcija vyksta, kaitinant šarmingųjų metalų cianidus drauge su sunkiųjų metalų oksidais; taip, antai:

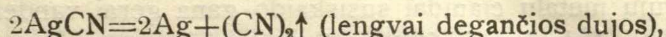


$$SnO_2+2KCN=2KCNO+Sn.$$

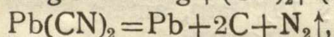
Tos priežasties dėliai, kalio ar natrio cianidai dažnai yra vartojami sakytų metalų oksidams redukuoti.

(ii) A m o n i o c i a n i d a s - $[NH_4]CN$, kaitinamas, lekia nepakitėjęs.

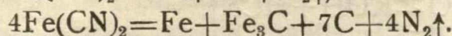
(iii) M e t a l ų c i a n i d ų d a u g e l i s kaitroj palieka, orui neprieinant, p a l a i d ą m e t a l ą ar m e t a l o k a r b i d ą; taip, antai:



$$2AgCN=2Ag+(CN)_2\uparrow \text{ (lengvai degančios dujos),}$$



$$Pb(CN)_2=Pb+2C+N_2\uparrow,$$

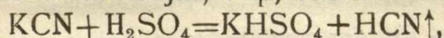


$$4Fe(CN)_2=Fe+Fe_3C+7C+4N_2\uparrow.$$

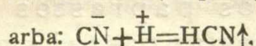
(iv) Kaitinant cianidus drauge su kalio ar natrio hidroksidu, atsiranda amoniako.

§ 562. Praskiestos sieros rūgšties veikimas.

— Atpalaiduoja iš šarmingųjų ir žemės šarmingųjų metalų cianidų hidrocianido - HCN dujas; taip, antai:



$$KCN+H_2SO_4=KHSO_4+HCN\uparrow,$$



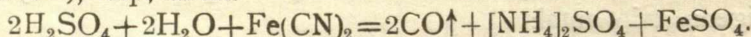
arba: $\overset{-}{CN}+\overset{+}{H}=HCN\uparrow.$

Reakcija galima vesti tik vėdinamoj spintoj, esant labai gerai oro traukai: HCN - d u j o s y r a n e p a p r a s t a i n u o d i n g o s.

P a s t a b a. — Praskiesta sieros rūgštis neveikia kai kurių kompleksinių cianidų, o taip pat gyvsidabrio(II) cianido - $Hg(CN)_2$*).

§ 563. Konc. sieros rūgšties veikimas.

— Aukštesnėj temperatūroj suardo visus (kompleksinius ir paprastuosius) cianidus**); taip, antai:

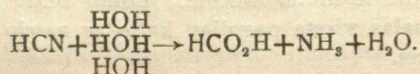


$$2H_2SO_4+2H_2O+Fe(CN)_2=2CO\uparrow+[NH_4]_2SO_4+FeSO_4.$$

---

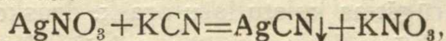
*) Gyvsidabrio(II) cianidas - $Hg(CN)_2$ duodasi suardomas prask. sieros rūgšties, jei tik drauge būtų ir šarmingųjų metalų haloididų: susidaro kompleksiniai junginiai, sakysime, kalio gyvsidabrio(II) diciano-chloridas-$K[Hg(CN)_2Cl]$, kuris jau pigiau duodasi suardomas, šilimos ir prask. sieros rūgšties veikiamas.

**) Galima manyti, kad čia iš pradžių pasidaro hidrocianidas - HCN, kuris konc. sieros rūgšties veikiamas, duodasi paverčiamas skruzdžių rūgštimi:

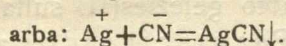


$$HCN+\begin{matrix}HOH\\HOH\\HOH\end{matrix}\rightarrow HCO_2H+NH_3+H_2O.$$

§ 564. Sidabro nitrato - $AgNO_3$ veikimas. — Išskiria baltas nuosėdas:



$$AgNO_3+KCN=AgCN\downarrow+KNO_3,$$



arba: $\overset{+}{Ag}+\overset{-}{CN}=AgCN\downarrow.$

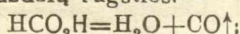
P a s t a b a. — Gyvsidabrio(II) cianido - $Hg(CN)_2$ tirpale nuo sidabro nitrato nuosėdų nepasidaro; tai pareina nuo to, kad gyvsidabrio(II) cianido - $Hg(CN)_2$ tirpaluose beveik visai nėra cianido - $\overset{-}{CN}$ jonų.

N u o s ė d ų t i r p i n g u m a s. — (i) Ištirpsta amoniake, amonio karbonate, kalio ar natrio cianide*); bet iš tokių tirpalų azoto rūgštis vėl išskiria nuosėdų. Taip pat ištirpsta ir natrio tiosulfate - $Na_2S_2O_3$**).

(ii) Ištirpsta verdančioje konc. azoto rūgšty.

§ 565. Berlino mėlio reakcija. — Suleidžia neutralų ar silpnai šarmingą cianido tirpalą su 2 lašais geležies(II) sulfato - $FeSO_4$ ir 4 lašais natrio hidroksido; mišinį virina 1—2 min., paskui filtruoja, o nuosėdas plauna ant filtro vandeniu;

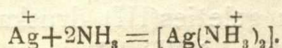
Bet reakcija vyksta ir toliau, nes konc. sieros rūgštis atima vandenį iš skruzdžių rūgšties:



$$HCO_2H=H_2O+CO\uparrow;$$

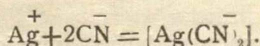
be to, amoniakas dedasi reakcijon su sieros rūgštimi.

*) Susidaro gana pastovūs sidabro diamino - $[\overset{+}{Ag(NH_3)_2}]$ jonai, einant schema:



$$\overset{+}{Ag}+2NH_3=[\overset{+}{Ag(NH_3)_2}].$$

Daug pastovesni yra sidabro dicianido - $[\overset{-}{Ag(CN)_2}]$ jonai, kurie pasidaro, einant schema:



$$\overset{+}{Ag}+2\overset{-}{CN}=[\overset{-}{Ag(CN)_2}].$$

Ir iš tikrųjų:

$$\frac{[\overset{+}{Ag}].[NH_3]^2}{[\overset{+}{Ag(NH_3)_2}]}=const=6{,}8.10^{-8},$$

o atatinkamoji sidabro dicianido jono disociacijos konstanta yra daug mažesnė:

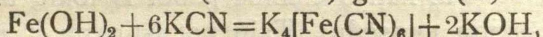
$$\frac{[\overset{+}{Ag}].[\overset{-}{CN}]^2}{[\overset{-}{Ag(CN)_2}]}=const.=1.10^{-21}.$$

**) Pasidaro kompleksiniai jonai, sakysime, $[\overline{Ag_3(S_2O_3)_4}]$.

perplaunamąjį vandenį suleidžia drauge su filtratu. Taip paruoštąjį skystimą parūgština keletu lašų prask. druskos rūgšties ir suleidžia su 3—4 lašais koncentruoto geležies(II) sulfato ar chlorido ($FeSO_4$, $FeCl_2$) tirpalo. Esant cianido, atsiranda mėlyna spalva.

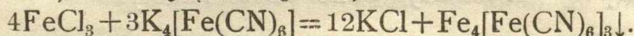
Reakcijos jautrumas.— Reakcija yra labai jautri; bet amonio druskos žymiai mažina jos jautrumą.

Reakcijos mechanizmas.— Iš pradžių pasidaro kompleksinis kalio (ar natrio) geležies(II) heksacianidas:



$$Fe(OH)_2+6KCN=K_4[Fe(CN)_6]+2KOH,$$

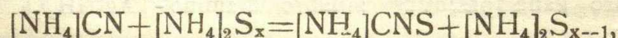
kuris paskui reaguoja su geležies(III) druska*) pagal tokią, sakysime, schemą (žiūr. § 347):



$$4FeCl_3+3K_4[Fe(CN)_6]=12KCl+Fe_4[Fe(CN)_6]_3\downarrow.$$

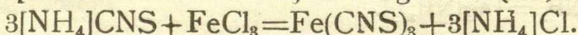
§ 566. Geležies(III) tiocianato reakcija.— I. Variantas.— Suleidžia keletą (1—2) lašų amonio polisulfido - $[NH_4]_2S_x$ tirpalo su mažu tiriamojo tirpalo kiekiu ir garina sausai. Liekanas suvilgina praskiesta druskos rūgštimi ir atsargiai šildo, amonio polisulfidui suardyti. Jei dabar pridėti lašą geležies(III) chlorido tirpalo, tai atsiranda raudona kraujo spalva ($Fe(CNS)_3$).

Reakcijos mechanizmas.— Iš pradžių pasidaro amonio tiocianato:



$$[NH_4]CN+[NH_4]_2S_x=[NH_4]CNS+[NH_4]_2S_{x-1},$$

kuris paskui dedasi reakcijon su geležies(III) druska:



$$3[NH_4]CNS+FeCl_3=Fe(CNS)_3+3[NH_4]Cl.$$

Pastaba.— Jei del pasidariusių drumzlių negalima būtų pastebėti laukiamos spalvos, reikia visas mišinys perfiltruoti, vengiant, kiek galima, praskiedimo.

Dar geriau būtų iš pradžių ekstraguoti pasidariusį amonio tiocianatą - $[NH_4]CNS$ eteru, paskui išgarinti etero ekstraktą, o liekanas paveikti mažu geležies(III) chlorido kiekiu ir tuomet dar sumaišyti su eteru, kuris, esant $Fe(CNS)_3$, nusidažo kraujo raudona spalva.

II. Variantas.— Šarmingojo ar neutralaus tiriamojo tirpalo 5 $cm.^3$ suleidžia su 1% natrio tetrationato - $Na_2S_4O_6$**)

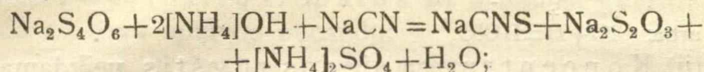
---

*) Nors buvo pridėta tik geležies(II) druskos, tačiau joj yra geležies(III) pėdsakų, kurių visai pakanka kalbamajai reakcijai.

**) Natrio tetrationatas paruošiamas tokiu būdu: suleidžia alkoholinį jodo tirpalą su ekvivalenčiu natrio tiosulfato - $Na_2S_2O_3$ kiekiu, nufiltruoja pasidariusias nuosėdas ir plauna jas ant filtro, kad nepasiliktų nei tiosulfato, nei palaido jodo.

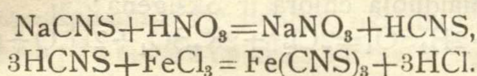
tirpalo 1 cm.^{3} ir amoniako 5 lašais. Mišinį šildo 5 min. iki 60°C, paskui aušina ir suleidžia su 4-N azoto rūgšties 2 cm.^{3} ir su 1-N geležies(III) chlorido - $FeCl_3$ tirpalo 3 lašais. *Dar esant keletui cianido mgr. 1 litre, galima pastebėti charakteringa raudona kraujo spalva* ($Fe(CNS)_3$).

Reakcijos mechanizmas.— Iš pradžių pasidaro tiocianato:



$$Na_2S_4O_6+2[NH_4]OH+NaCN=NaCNS+Na_2S_2O_3+$$
$$+[NH_4]_2SO_4+H_2O;$$

o toliau:

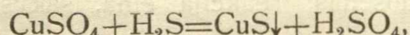


$$NaCNS+HNO_3=NaNO_3+HCNS,$$
$$3HCNS+FeCl_3=Fe(CNS)_3+3HCl.$$

Pastaba.— Pridėjus geležies(III) chlorido, iš pradžių gali atsirasti raudonai violetinė spalva del reakcijos tarp geležies(III) chlorido ir natrio tetrationato, bet ši spalva greitai pranyksta.

§ 567. Reakcija su vario sulfidu - CuS.— Į labai praskiestą vario sulfato - $CuSO_4$ tirpalą deda 1 lašą H_2S - vandens, kad susidarytų kiek drumzlių ir paskui suleidžia su amoniakaliniu tiriamuoju tirpalu. Esant net *labai nedideliems cianido kiekiams, drumzlės nyksta.*

Reakcijos mechanizmas. — Iš pradžių pasidaro vario sulfido:



$$CuSO_4+H_2S=CuS\downarrow+H_2SO_4,$$

kuris vėliau ištirpsta, cianido veikiamas (žiūr. § 203).

Pastaba.— Tiocianatai, kompleksiniai cianidai (KCNS, $K_4[Fe(CN)_6]$, $K_4[Fe(CN)_6]$) čia nekliudo.

HIDROHIPOCHLORITAS - HClO, HIPOCHLORITAI.

§ 568. *Pati rūgštis — hidrohipochloritas* - HClO egzistuoja tik praskiestuose vandeniniuose tirpaluose. Ji yra labai *silpna* monohidrinė *rūgštis*, kuri menkai tedisociuoja į $\overset{+}{H}$ ir $\overset{-}{ClO}$ jonus.

Hipochloritų kvapas yra gana savotiškas, ne visai panašus į palaido chloro kvapą.

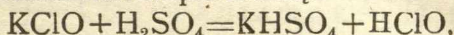
Hidrohipochlorito vandeniniai tirpalai yra nepastovūs, taip, antai:



$2HClO = 2HCl + O_2\uparrow$ (šviesos poveikiu).

Hipochloritai yra s m a r k ū s o k s i d a t o r i a i.

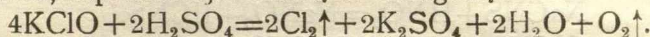
§ 569. Sieros rūgšties veikimas.— (i) P r a s k i e s t o j i s i e r o s r ū g š t i s, veikdama metalų hipochloritus (NaClO, KClO), išskiria hidrohipochloritą:



$KClO + H_2SO_4 = KHSO_4 + HClO,$

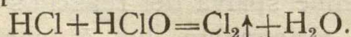
arba: $\overset{-}{ClO} + \overset{+}{H} = HClO.$

(ii) K o n c e n t r u o t a s i e r o s r ū g š t i s, veikdama hipochloritus, atpalaiduoja chlorą ir oksigeną:



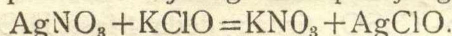
$4KClO + 2H_2SO_4 = 2Cl_2\uparrow + 2K_2SO_4 + 2H_2O + O_2\uparrow.$

§ 570. D r u s k o s r ū g š t i e s v e i k i m a s. — Redukuoja iki palaido chloro:



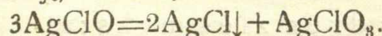
$HCl + HClO = Cl_2\uparrow + H_2O.$

§ 571. S i d a b r o n i t r a t o v e i k i m a s.— Sidabro nitratas iš pradžių gali nepadaryti nuosėdų, kadangi pasigaminęs sidabro hipochloritas yra gana tirpus junginys:



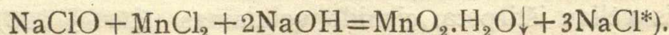
$AgNO_3 + KClO = KNO_3 + AgClO.$

Bestovint tokiam sidabro hipochlorito tirpalui, o dar geriau, šildant jį, išeina į nuosėdas $^2/_3$ viso chloro:



$3AgClO = 2AgCl\downarrow + AgClO_3.$

§ 572. M a n g a n o(II) c h l o r i d o v e i k i m a s. — Išskiria rusvas nuosėdas; reakcija eina, sakysime, pagal tokią schemą:

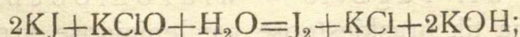


$NaClO + MnCl_2 + 2NaOH = MnO_2.H_2O\downarrow + 3NaCl$*).

P a s t a b a.—(i) Chloridai, chloratai tokios reakcijos nerodo.

(ii) Mangano(II) chloridas padaro nuosėdų ir vienų šarmų (NaOH, KOH ir t.t.) poveikiu, tačiau kalbamos nuosėdos neturi iš karto rusvos spalvos (žiūr. § 307).

§ 573. K a l i o j o d i d o - KJ veikimas.— Išskiria palaidą jodą:



$2KJ + KClO + H_2O = J_2 + KCl + 2KOH;$

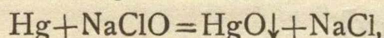
arba: $2\overset{-}{J} + \overset{-}{ClO} + H_2O = J_2 + \overset{-}{Cl} + 2\overset{-}{OH}.$

P a s t a b a.— Reakcija vyksta i r š a r m i n g a m e tarpe.

---

*) Reakcija vyksta čia ir nededant šarmų, nes pats natrio hipochlorito - NaClO tirpalas jau rodo šarmingą (del hidrolizio) reakciją.

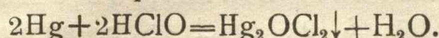
§ **574.** Metalinio gyvsidabrio veikimas.— (i) Suplakant neutralius ar šarmingus hipochloritų tirpalus su metaliniu gyvsidabriu, atsiranda geltonų gyvsidabrio(II) oksido - HgO nuosėdų:



$$Hg + NaClO = HgO\downarrow + NaCl,$$

arba: $Hg + \overline{ClO} = HgO\downarrow + \overline{Cl}$.

(ii) Suplakant silpnai parūgštintus sieros rūgštimi hipochloritų tirpalus su metaliniu gyvsidabriu, atsiranda rudos spalvos nuosėdų:



$$2Hg + 2HClO = Hg_2OCl_2\downarrow + H_2O.$$

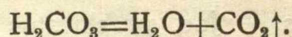
Pastaba.— Kalbamos gyvsidabrio oksichlorido - Hg_2OCl_2 nuosėdos lengvai ištirpsta druskos rūgšty ir tokiu būdu pagamintame tirpale pigu įrodyti gyvsidabris - Hg (sakysime, tirpalą gerai pavirinus, o paskui suleidus su H_2S - vandeniu). Suprantamas dalykas, kad, įrodžius čia gyvsidabrį, tuo pačiu bus įrodytas ir hipochloritas.

§ **575.** Indigo reakcija.— Indigo tirpalas, hipochlorito veikiamas, tuojau nublunka. Reakcija vyksta net ir šarmingame bei neutraliame tarpe (skirtumas tarp hipochlorito ir chlorato).

Pastaba.— Negalima dėt į dirbamąjį mišinį šarmų (KOH, NaOH), kadangi jų poveiky, ir hipochlorito nėsant, indigo nublunka; amoniakas ir natrio karbonatas, tačiau, neturi tokio poveikio indigo spalvai ir todel jie yra vartotini, atliekant sakytąją reakciją.

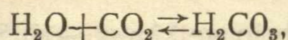
ANGLIES RŪGŠTIS - H_2CO_3, KARBONATAI.

§ **576.** Bevandenės anglies rūgšties - H_2CO_3 negauta, kadangi ji pigiai susiskaido jau vandeniniuose tirpaluose

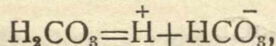


$$H_2CO_3 = H_2O + CO_2\uparrow.$$

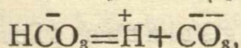
Jos vandeniniai tirpalai yra nepastovūs ir gali būti tik mažos koncentracijos; taip, antai, ištirpus 4°C anglies 2-oksido 0,38 gr. vandens 1 litre, tik 0,6% viso anglies 2-oksido yra hidrato - H_2CO_3 pavidalu, o daugiau, kaip 99% yra palaido anhidrido - CO_2 pavidalu. Tokiu būdu, pusiausviros:


$H_2O+CO_2 \rightleftarrows H_2CO_3$,
stoviui susidarius, hidrato-H_2CO_3 koncentracija tikrai yra maža.

Anglies rūgštis yra silpna dihidrinė rūgštis: vandeniniam tirpale ji tik truputį disociuojasi pagal schemą:


$H_2CO_3=\overset{+}{H}+HC\overset{-}{O}_3$,

o antroji disociacijos stadija:

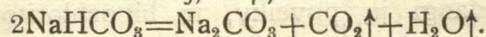

$HC\overset{-}{O}_3=\overset{+}{H}+C\overset{--}{O}_3$,

pasireiškia visai menkai (žiūr. § 12). Suprantamas tad dalykas, kad jos druskos duodasi hidrolizuojamos vandens poveikiu (žiūr. § 19); todel tokių, antai, druskų: Na_2CO_3, K_2CO_3 ir t. t., vandeniniai tirpalai rodo lakmaus atžvilgiu šarmingą reakciją.

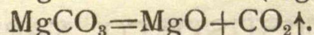
Anglies rūgšties druskos — metalų karbonatai gali būti arba hidrokarbonatai — NaHCO, $Ba(HCO_3)_2$ ir t. t., arba normalūs karbonatai — Na_2CO_3, $BaCO_3$ ir t. t. Be to, dažnai pasitaiko ir oksikarbonatai bei hidroksikarbonatai — $3MgCO_3.Mg(OH)_2.3H_2O$ ir t. t.

§ **577.** Tirpingumas. — Tik šarmingųjų metalų karbonatai yra tirpūs junginiai. Hidrokarbonatai dažnai tirpsta kiek geriau, negu normalūs karbonatai.

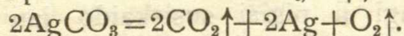
§ **578.** Kaitros veikimas. — Hidrokarbonatai pigiai susiskaido kaitroj; taip, antai:


$2NaHCO_3=Na_2CO_3+CO_2\uparrow+H_2O\uparrow$.

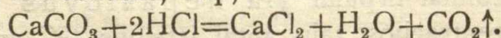
O normalūs karbonatai laikosi šiuo atžvilgiu įvairiai: vieni jų beveik nepasiduoda suskaidomi, nors ir labai aukštai temperatūrai esant ($BaCO_3$, K_2CO_3, Na_2CO_3 ir t. t.), o kiti duodasi skaidomi gana sklandžiai ($MgCO_3$ ir t. t.):


$MgCO_3=MgO+CO_2\uparrow$.

Pastaba. — Tauriųjų metalų karbonatai kaitroj susiskaido, atpalaiduodami metalą; taip, antai:


$2AgCO_3=2CO_2\uparrow+2Ag+O_2\uparrow$.

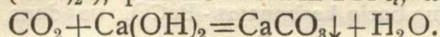
§ **579.** Rūgščių veikimas. — Jau praskiestos rūgštys pigiai suardo karbonatus; taip, antai:


$CaCO_3+2HCl=CaCl_2+H_2O+CO_2\uparrow$.

Pastaba. — Naturalūs karbonatai (magnezitas ir kiti) sunkiau teatpalaiduoja anglies 2-oksidą; tai įvyksta, tik veikiant tokius karbonatus karšta rūgštimi.

§ 580. Anglies 2-oksido identifikavimas. — Kadangi karbonatai, rūgšties ar kaitros veikiami, atpalaiduoja anglies 2-oksidą, tai, suprantamas dalykas, anglies 2-oksidui identifikuoti būdai ir turi būti vartojami karbonatams aptikti.

Reakcijos mechanizmas.— Anglies 2-oksidas, veikdamas kalcio ar bario hidroksidą ($Ca(OH)_2$, $Ba(OH)_2$), padaro drumzlių; taip, antai:

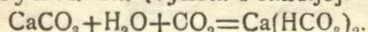


$$CO_2 + Ca(OH)_2 = CaCO_3\downarrow + H_2O.$$

Reakcijos atlikimas.— (i) Tiriamąją substanciją apipila mėgintuvėly prask. sieros rūgštimi ar druskos rūgštimi ir tučtuojau įneša į mėgintuvėlį stiklinę lazdelę, pašlapintą skaidriu kalcio hidroksido tirpalu (kalkių vandeniu). Pašildžius kiek dirbamąjį mišinį (mėgintuvėly), atsipalaiduoja anglies 2-oksido dujų, nuo kurių kalcio hidroksido tirpalas (kalkių vandens lašas) susidrumsčia*).

Pastaba. — (i) Lazdelė (event. vamzdelis) neturi paliesti mėgintuvėlio sienelių, taip pat reikia stropiai daboti, kad dirbamojo mišinio (tiriamoji substancija + rūgštis) purkšmenos nepasiektų kalcio hidroksido - $Ca(OH)_2$ tirpalo.

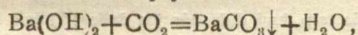
(ii) Labai ilgai laikant mėgintuvėly lazdelę su kalcio hidroksido tirpalu, susidariusios ant lazdelės kalcio karbonato drumzlės gali pranykti. Tai įvyksta reakcijoj:



$$CaCO_3 + H_2O + CO_2 = Ca(HCO_3)_2.$$

(ii) Tiriamąją substanciją apipila mėgintuvėly prask. druskos rūgštimi ir į mėgintuvėlį įneša stiklinį vamzdelį su laisvai įdėta į ją popierėliu, suvilgytu 0,1-N bario hidroksido-$Ba(OH)_2$ ir fenolftaleino mišiniu**). Pašildžius kiek dirbamąjį mišinį (mėgintuvėly), atsipalaiduoja anglies 2-oksido dujų, nuo kurių raudonai nudažytas popierėlis netenka savo spalvos.

Pastaba.— Reakcijoj:



$$Ba(OH)_2 + CO_2 = BaCO_3\downarrow + H_2O,$$

ir toliau: $BaCO_3 + CO_2 + H_2O = Ba(HCO_3)_2$,

---

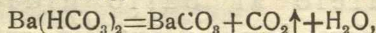
*) Stiklinės lazdelės vietoje galima pasinaudoti ir stikliniu vamzdeliu; tuomet bus galima įnešti į mėgintuvėlį daugiau kalcio hidroksido - $Ca(OH)_2$ tirpalo, ir reakcija (drumzlių susidarymo) bus dar ryškesnė.

Kad baltos $CaCO_3$ drumzlės ant lazdelės galima būtų geriau pastebėti, patartina stiklinę lazdelę padengti blizgančiu juodu laku.

**) Mišiniui paruošti suleidžia 10 cm.³ 0,1-N bario hidroksido tirpalo su 1 cm.³ 0,1% fenolftaleino tirpalo.

pranyksta hidroksilo jonai - $\bar{OH}$, del kurių fenolftaleinas buvo nusidažęs raudonai, ir todel popierėlis lieka be spalvos.

Labai įdomu pažymėti, kad palaikius tokį bespalvį popierėlį atviram ore, raudona spalva vėl atsiranda; tai įvyksta ryšiumi su tuo, kad atviram ore, kur anglies 2-oksido yra labai maža, bario hidrokarbonatas-$Ba(HCO_3)_2$ susiskaido:



$$Ba(HCO_3)_2 = BaCO_3 + CO_2\uparrow + H_2O,$$

o pasidaręs normalus bario karbonatas - $BaCO_3$, vandens veikiamas, atpalaiduoja kiek hidroksilo jonų - $\bar{OH}$ (hidrolizuojasi); pasidariusių hidroksilo jonų koncentracija - $[\bar{OH}]$ būna čia didesnė, kaip 10^{-5}, ir todel fenolftaleinas (žiūr. § 45) atgauna vėl raudoną spalvą.

(iii) Reakcijai g e r a i t i n k a ir § 53a) (i) b ū d a s, jei būtų pavartotas kietas kalio hidrosulfatas - $KHSO_4$ ir jei tiriamoji substancija yra kieto pavidalo. O s k y s t i m a m s t y r i n ė t i geriau būtų atlikti šią reakciją šitaip.

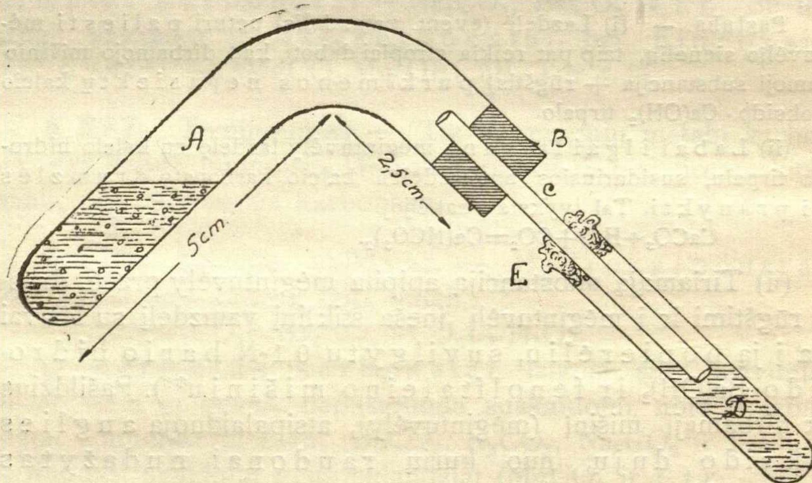
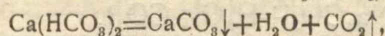


Fig. 15.

7,5—8 cm. ilgio mėgintuvėlį sulenkia taip, kad didesnės jos dalies (A) ilgis būtų 5 cm., o mažesnės—2,5 cm.; mėgintuvėlį užkemša kamščiu (B) su stikliniu vamzdeliu (C) 5 cm. ilgio. Kalbamojo vamzdelio apatinis galas paneriamas į skystimą (D), kuriame renkasi destiliatas. Viršutinis mažesnio mėgintuvėlio galas užkemšamas vata (E).

Į sulenktą mėgintuvėlį (žiūr. Fig. 15) deda tiriamosios substancijos, pila dar prask. sieros rūgšties, užkemša kamščiu su vamzdeliu, kurio antras galas truputį paneriamas į kalcio hidroksido - $Ca(OH)_2$ tirpalą. Pašildę dabar mėgintuvėlį A, s k y s t i m e D gauna, a n g l i e s 2 - o k s i d o e s a n t, b a l t ų d r u m z l i ų ($CaCO_3$).

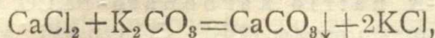
Pastaba. — Jei tiriamojoj substancijoj būtų daug karbonatų ir jei anglies 2-oksido srovė būtų leidžiama į skystimą D gana ilgai, tuomet nuo anglies 2-oksido pertekliaus gali susidaryti kalcio hidrokarbonato - $Ca(HCO_3)_2$, kitaip sakant, pasidariusios iš pradžių drumzlės gali ištirpti. Tačiau p a v i r i n u s tokį skaidrų skystimą, įvyksta reakcija:



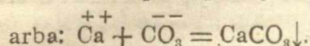
$$Ca(HCO_3)_2 = CaCO_3\downarrow + H_2O + CO_2\uparrow,$$

ir d r u m z l i ų ($CaCO_3$) v ė l a t s i r a n d a.

§ 581. Kalcio ar bario chlorido veikimas. — N o r m a l i ų j ų k a r b o n a t ų tirpaluose tuojau padaro*) baltų nuosėdų; taip, antai:

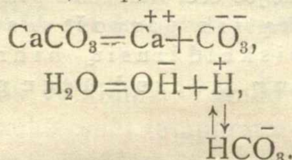


$$CaCl_2 + K_2CO_3 = CaCO_3\downarrow + 2KCl,$$



arba: $\overset{++}{Ca} + \overset{--}{CO_3} = CaCO_3\downarrow$.

P a s t a b a. — Kalcio ir bario karbonatai šiek tiek hidrolizuojasi, vandens veikiami, taip, antai:

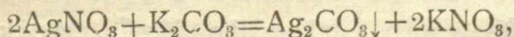


$$CaCO_3 = \overset{++}{Ca} + \overset{--}{CO_3},$$
$$H_2O = \overset{-}{OH} + \overset{+}{H},$$
$$\uparrow\downarrow$$
$$\overset{-}{HCO_3}.$$

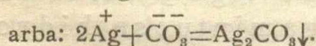
Ryšiumi su šiuo kalbamieji junginiai šiek tiek geriau ištirpsta karštame vandeny (100 gr. vandens ištirpsta $CaCO_3$, 25°C 1,4 mgr., o 75°C 1,8 mgr.).

§ 582. Magnio chlorido - $MgCl_2$ veikimas. — N o r m a l i ų j ų k a r b o n a t ų tirpaluose padaro oksidruskių nuosėdų, kurios lengvai tirpsta amonio chloride ir rūgštyse**).

§ 583. Sidabro nitrato veikimas. — Išskiria baltas nuosėdas:



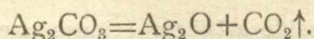
$$2AgNO_3 + K_2CO_3 = Ag_2CO_3\downarrow + 2KNO_3,$$



arba: $2\overset{+}{Ag} + \overset{--}{CO_3} = Ag_2CO_3\downarrow$.

N u o s ė d ų s a v y b ė s. — (i) Ištirpsta ne tik amoniake, bet ir azoto rūgšty.

(ii) Sidabro karbonatas, virinamas, kiek susiskaido:



$$Ag_2CO_3 = Ag_2O + CO_2\uparrow.$$

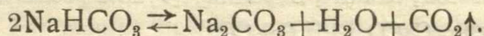
Nuosėdos tuomet įgauna gelsvą, arba gelsvai rusvą spalvą.

*) Žiūr. § 431.

**) Žiūr. §§ 488, 489.

Hidrokarbonatų reakcijos.

§ 584. Hidrokarbonatų tirpalai, virinami kurį laiką, išskiria anglies 2-oksido dujų:



$$2NaHCO_3 \rightleftarrows Na_2CO_3 + H_2O + CO_2\uparrow.$$

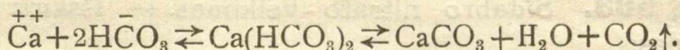
Pastaba. — Hidrokarbonatai, būdami kontakte su oru, jau paprastoj temperatūroj dalinai virsta karbonatais. Taip, antai, 0,1-N natrio hidrokarbonato-$NaHCO_3$ tirpale, pabuvusiam ilgesnį laiką atviram ore 25°C, lieka tik arti 40% natrio hidrokarbonato-$NaHCO_3$, ir jo didesnioji dalis virsta normaliu natrio karbonatu-Na_2CO_3.

Antra vertus, 0,1-N natrio karbonato-Na_2CO_3 tirpale, į kurį buvo leidžiama paprasto oro (su 0,04% CO_2), pasidaro arti 40% natrio hidrokarbonato-$NaHCO_3$.

Bendrai imant, hidrokarbonatų ir karbonatų sistemoj pusiausviros stovis pareina nuo praskiedimo laipsnio, nuo temperatūros, nuo anglies 2-oksido-CO_2 koncentracijos ore. Kalbamas pusiausviros stovis pasiekiamas tik iš lėto, todel ką tik paruoštuose hidrokarbonatų tirpaluose nesusiskaidžiusių hidrokarbonatų koncentracija yra daug didesnė, negu paskui, t. y. tirpalams pastovėjus kurį laiką.

§ 585. Kalcio ar bario chlorido veikimas.— Praskiestuose ir naujai paruoštuose hidrokarbonatų tirpaluose nepadaro nuosėdų, kadangi pasidarę čia hidrokarbonatai ($Ba(HCO_3)_2$, $Ca(HCO_3)_2$) šiek tiek tirpsta*). Tačiau tokius tirpalus virinant arba ilgai jiems stovint kontakte su oru, vis delto nuosėdų atsiranda.

Tai įvyksta ryšiumi su tuo, kad hidrokarbonatai virsta karbonatais, paleisdami anglies 2-oksidą į orą:



$$\overset{++}{Ca} + 2H\overset{-}{C}O_3 \rightleftarrows Ca(HCO_3)_2 \rightleftarrows CaCO_3 + H_2O + CO_2\uparrow.$$

§ 586. Magnio chlorido-$MgCl_2$ veikimas. — Praskiestuose naujai pagamintuose hidrokarbonatų tirpaluose nepadaro nuosėdų*).

Mišiniui pastovėjus ilgesnį laiką, arba mišinį pavirinus, atsiranda nuosėdų-$xMgCO_3.yMgO$.

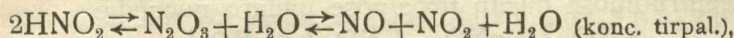
---

*) Prisotintam anglies 2-oksido atžvilgiu (vienos atmosferos CO_2 slėgime) vandeny kalcio karbonato-$CaCO_3$ ištirpsta (kalcio hidrokarbonato-$Ca(HCO_3)_2$ pavidalu) iki 0,117 gr. 100 cm.³ 15°C.

**) Viename litre vandens 19,5°C ištirpsta: 0,97 gr. magnio karbonato-$MgCO_3$, jei vanduo grynas, ir 26,5 gr. — jei vanduo prisotintas anglies 2-oksido-CO_2 atžvilgiu.

HIDRONITRITAS-HNO_2, NITRITAS.

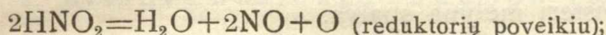
§ **587.** Bevandenės rūgšties-HNO_2 negauta, bet ir vandeniniuose tirpaluose HNO_2*) lengvai susiskaido:


$2HNO_2 \rightleftarrows N_2O_3 + H_2O \rightleftarrows NO + NO_2 + H_2O$ (konc. tirpal.),

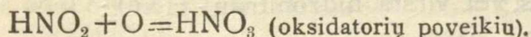

$3HNO_2 \rightleftarrows HNO_3 + 2NO + H_2O$ (prask. tirpal.).

Hidronitritas-HNO_2 yra ne labai stipri monohidrinė rūgštis**) ir vandeniniam tirpale šiek tiek disociuojasi į $\overset{+}{H}$ ir $\overset{-}{NO_2}$ jonus.

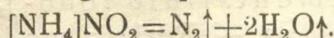
Savo vandeniniuose tirpaluose hidronitritas veikia dažnai, kaipo oksidatorius:


$2HNO_2 = H_2O + 2NO + O$ (reduktorių poveikiu);

bet gali veikti ir kaipo reduktorius:

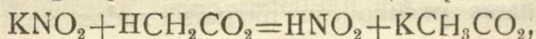

$HNO_2 + O = HNO_3$ (oksidatorių poveikiu).

§ **588.** Kaitros veikimas.— Kalio ir natrio nitritai pasilieka sveiki net ir aukštesnėj temperatūroj, kitų metalų nitritai kaitroj atskelia azoto oksidus, o amonio nitritas susiskaido kaitroj labai lengvai, atpalaiduodamas azotą:


$[NH_4]NO_2 = N_2\uparrow + 2H_2O\uparrow$.

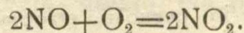
§ **589.** Tirpingumas.— Paprastieji nitritai, bendrai imant, neblogai tirpsta vandeny, išimtį sudaro sidabro nitritas-$AgNO_2$***). Kai kurie kompleksiniai nitritai, sakysime, $K_3[Co(NO_2)_6]$ yra netirpūs junginiai.

§ **590.** Rūgščių veikimas. — Jau praskiestos ir silpnos rūgštys ardo nitritus; taip, antai:


$KNO_2 + HCH_3CO_2 = HNO_2 + KCH_3CO_2$,

ir toliau: $3HNO_2 = 2NO\uparrow + HNO_3 + H_2O$.

Pastaba. — (i) Azoto(II) oksidas-NO ore prijungia oksigeną, sudarydamas rusvos spalvos garus (NO_2):


$2NO + O_2 = 2NO_2$.

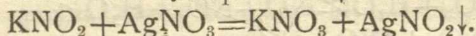
*) Vandeninis HNO_2 tirpalas yra melsvos spalvos.

**) $\frac{[\overset{+}{H}].[\overset{-}{NO_2}]}{[HNO_2]} = \text{const.} = 4.10^{-4}$

***) 15°C vandens 100 gr. ištirpsta sidabro nitrito-$AgNO_2$ tik 0,28 gr.

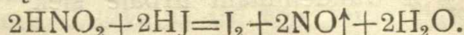
(ii) Konc. sieros rūgštis veikia nitritus dar smarkiau, kaip kitos rūgštys.

§ **591.** Sidabro nitrato veikimas. — Šaltuose koncentruotuose nitritų tirpaluose padaro nuosėdų:



$$KNO_2+AgNO_3=KNO_3+AgNO_2\downarrow.$$

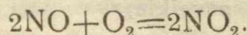
§ **592.** Jodidų veikimas rūgščiame tarpe. — Išskiria palaidą jodą:



$$2HNO_2+2HJ=J_2+2NO\uparrow+2H_2O.$$

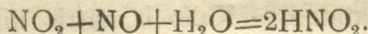
Reakcijos atlikimas.— Nitritų tirpalą suleidžia su kalio jodidu - KJ, paskui su krakmolo kleisteriu*) ir pagaliau su mažu acto rūgšties kiekiu. Atsipalaidavęs jodas nudažo krakmolo kleisterį mėlyna spalva.

Pastaba.— Reakcijoj pasidaręs azoto oksidas - NO, oro oksigeno veikiamas, vėl virsta hidronitritu - HNO_2:



$$2NO+O_2=2NO_2.$$

ir toliau:



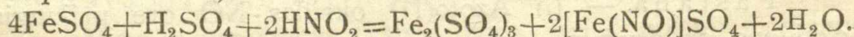
$$NO_2+NO+H_2O=2HNO_2.$$

Taigi, dalyvavęs reakcijoj su jodidu nitritas vėl regeneruojasi, ir, tokiu būdu, labai maži nitrito kiekiai gali atpalaiduoti daug elementarinio jodo - J_2.

Reakcijos jautrumas. — Reakcija yra labai jautri, reikia tik turėti galvoj, jog ir kiti oksidatoriai taip pat atpalaiduoja jodą iš jodidų.

Pastaba.— Esant tiriamame tirpale geležies(III) druskų, pirmiau suleidžia tiriamąjį tirpalą su natrio hidrofosfato - Na_2HPO_4 pertekliumi**), paskui su kalio jodido bei krakmolo mišiniu ir, pagaliau, visą mišinį parūgština šalta ir visai praskiesta sieros rūgštimi.

§ **593.** Reakcija su geležies(II) sulfatu - $FeSO_4$. — Geležies(II) sulfatas padaro su nitritais rudos spalvos žiedą ($[Fe(NO)]SO_4$) net acto rūgštimi parūgštintuose tirpaluose***):



$$4FeSO_4+H_2SO_4+2HNO_2=Fe_2(SO_4)_3+2[Fe(NO)]SO_4+2H_2O.$$

---

*) Krakmolo kleisterio paruošti stropiai sutrina 0,1 gr. krakmolo su keletu vandens lašų, gautąją košelę praskiedžia vandens 10 $cm.^3$ ir visa užvirina.

**) Susidaro kompleksinių geležies(III) junginių, kurie nebeveikia jodidų.

***) Nitratai padaro panašią reakciją, bet tik tuomet, kai bus pavartota konc. sieros rūgštis.

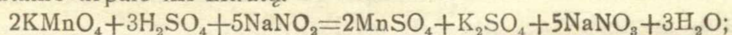
Reakcijos atlikimas.— I. Variantas.— Į koncentruotą ir parūgštintą acto rūgštimi geležies(II) sulfato tirpalą pila mėgintuvėlio sienelėmis (atsargiai, kad ne susimaišytų tuojau) nitrito tirpalo. Dviejų skystimų susidūrimo vietoj atsiranda, kuriam laikui praslinkus, rudos spalvos (su ametisto spalvos niuansu) žiedas.

Jautrumas.— Pagal sakytą variantą atliekama reakcija leidžia pažinti hidronitrito-HNO_2 dar 18 mgr. tirpalo 1 litre.

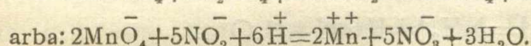
II. Variantas.— Nitrito tirpalo 1 cm.^{3} suleidžia su 40% fosforo rūgšties 5 lašais ir prisotinto geležies(II) sulfato tirpalo 1 lašu. Mišinys nusidažo ruda spalva.

Jautrumas.— Šiuo būdu atliekama reakcija leidžia pažinti hidronitrito-HNO_2 dar 7 mgr. tirpalo 1 litre.

§ 594. **Kalio permanganato-$KMnO_4$ veikimas.**— Oksiduoja nitritus parūgštintame tirpale iki nitratų:

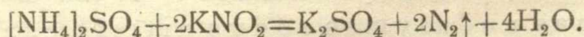


$$2KMnO_4+3H_2SO_4+5NaNO_2=2MnSO_4+K_2SO_4+5NaNO_3+3H_2O;$$



arba: $2MnO_4^-+5NO_2^-+6H^+=2Mn^{++}+5NO_3^-+3H_2O.$

§ **595. Amonio druskų veikimas.**— Virinant nitritų tirpalą drauge su amonio druskomis, atsipalaiduoja azotas; taip, antai:

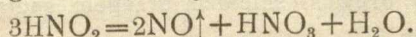


$$[NH_4]_2SO_4+2KNO_2=K_2SO_4+2N_2\uparrow+4H_2O.$$

Reakcijos atlikimas.— Svarbias šios rūšies reakcijas atlieka tokiu būdu: pila nitrito tirpalą į kolbutę ar mėgintuvėlį, paskui prideda sauso amonio sulfato iki 1 gramo, dirbamąjį indą užkemša kamščiu su labai ilgu (iki 1 metro) ir siauru vamzdžiu ir virina dirbamąjį mišinį 30 min.

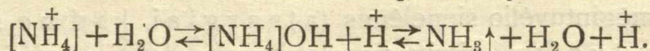
Pastaba.— (i) Šis būdas tenka vartoti, kur yra reikalo eliminuoti nitritas (sakysime, iš jo mišinio su nitratu). Ilgas siauras vamzdis veikia čia kaipo šaldytuvas ir, be to, apsaugoja nuo oro oksigeno, kuris galėtų čia oksiduoti hidronitritą iki azoto rūgšties.

(ii) Reikia pažymėti, kad, eliminuojant sakytu būdu nitritus, vis delto atsiranda azoto rūgšties pėdsakų; tai įvyksta pagal tokią, sakysime, schemą:



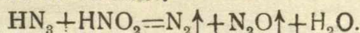
$$3HNO_2=2NO\uparrow+HNO_3+H_2O.$$

Reikalingų čia hidrogeno jonų (hidronitritui susidaryti) patiekia amonio druska, kuri virimo temperatūroj hidrolizuojasi:



$$[N\overset{+}{H}_4]+H_2O \rightleftarrows [NH_4]OH+\overset{+}{H} \rightleftarrows NH_3\uparrow+H_2O+\overset{+}{H}.$$

§ 596. **Natrio azido-NaN_3 veikimas.**— Parūgštintuose acto rūgštimi tirpaluose suardo nitritus:

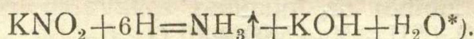


$$HN_3+HNO_2=N_2\uparrow+N_2O\uparrow+H_2O.$$

Reakcijos atlikimas.— Neutralų ar silpnai šarmingą nitrito tirpalą suleidžia su natrio azido pertekliumi ir paskui truputį parūgština acto rūgštimi. Reakcijai užsibaigus ir dujoms paliovus eiti, mišinį virina hidrazido pertekliui suardyti.

Pastaba.— Čia jau visai nepasidaro azoto rūgšties; taigi, ši reakcija labai gerai tinka nitritams jų mišiny su nitratais suardyti. Reikia tik turėti galvoj, kad hidrazidas gali smarkiai eksplodijuoti, todel reakcijai galima imti tik labai maža tiriamosios substancijos ir labai maža natrio azido.

§ 597. Metalinių cinko, aliuminio, Devarda'os lydinio veikimas.— Redukuoja šarmingame tarpe nitritus iki amoniako taip, antai:



$$KNO_2+6H=NH_3\uparrow+KOH+H_2O^{*}).$$

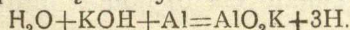
§ 598. Reakcija su sulfaniline rūgštimi ir α-naftilaminu (Griess'o reakcija). — Sulfanilinės rūgšties ir α-naftilamino mišinio**) porą lašų suleidžia su 5—10 cm.[3] nitrito tirpalu. Raudonas nudažymas rodys nitrito esant.

Jautrumas. — Reakcija yra nepaprastai jautri: dar 0,01 mgr. hidronitrito 1 litre padaro raudoną nudažymą; tačiau labai mažoms nitrito koncentracijoms esant, atsiranda spalva ne tuojau, bet keletui (kartais net iki 20) minučių praslinkus.

Pastaba. — Azoto rūgštis ir nitratai, jei tik būtų laisvi nuo nitritų pėdsakų, nerodo čia reakcijos.

---

*) Iš pradžių čia vyksta tokia reakcija:



$$H_2O+KOH+Al=AlO_2K+3H.$$

**) Reagentui paruošti tirpina sulfanilinės rūgšties 0,5 gr. 30% acto rūgšties 150 cm.[3], atskiram inde tirpina α-naftilamino 0,1 gr. verdančio vandens 20 cm.[3], nupila bespalvį skystimą nuo mėlynų liekanų ir suleidžia jį su prask. acto rūgšties 150 cm.[3]. Abudu skystimu (sulfanilinės rūgšties ir α-naftilamino tirpalus) suleidžia draugėn; gautąjį skystimą laiko rudo stiklo bonkutėj.

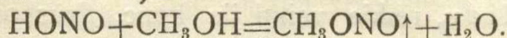
§ **599.** Reakcija su neutraliu raudonumu („Neutralrot").— Atsiranda mėlyna spalva.

Reakcijos atlikimas. — Tiriamąjį tirpalą praskiedžia iki 10 $cm.^3$, suleidžia su 0,002% „Neutralrot" vandeninio tirpalo 2 $cm.^3$ ir paskui su 25% fosforo rūgšties 4 $cm.^3$.

Jautrumas. — Dar esant 0,2 mgr. N_2O_3 vandens viename litre, atsiranda ryški mėlyna spalva.

Pastaba. — Nitratai, geležies(II), geležies(III), mangano(II) druskos čia nekliudo.

§ **600.** Metilnitrito reakcija. — Hidronitritas-HNO_2 duodasi paverčiamas lakiu metilnitritu (virimo temperatūros —12°C):

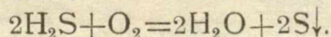


$$HONO+CH_3OH=CH_3ONO\uparrow+H_2O.$$

Reakcijos nitritui pašalinti atlikimas. — Suleidžia metilo alkoholio-CH_3OH 3 $cm.^3$ su tokiu pat 2-N sieros rūgšties kiekiu; mišinys paskui suleidžiamas mažomis porcijomis su koncentruoto nitrito (KNO_2, $NaNO_2$ ir t. t.) tirpalu ir paskui visa gerai sumaišoma. Dabar leidžia per skystimą orą ar anglies 2-oksido srovę, ar tiesiog atsargiai šildo jį. Metilnitritas šiomis sąlygomis sklandžiai išlekia, ir dirbamas mišinys bus tokiu būdu atpalaiduotas nuo viso buvusių nitritų (KNO_2, $NaNO_2$ ir t. t.) kiekių, tuo tarpu nitratai lieka tirpale.

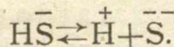
DIHIDROSULFIDAS-H_2S, SULFIDAI.

§ **601.** (i) Dihidrosulfidas-H_2S yra šlykštaus kvapo dujos, neblogai tirpstančios vandeny*). Dihidrosulfido-H_2S tirpalai yra nepastovūs ir jau, oro oksigeno veikiami, išskiria palaidos sieros drumzles:



$$2H_2S+O_2=2H_2O+2S\downarrow.$$

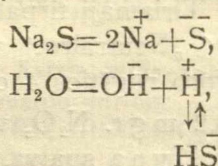
(ii) Dihidrosulfidas-H_2S yra labai silpna dihidrinė rūgštis (žiūr. § 12) ir menkai tedisociuojasi į jonus $\overset{+}{H}$, $\overline{HS}$, $\overline{\overline{S}}$; ypač menkai vyksta čia disociacija antroj stadijoj:



$$\overline{HS}\rightleftarrows\overset{+}{H}+\overline{\overline{S}}.$$

*) Dihidrosulfido-H_2S (H_2S 1 atmosferos slegimui esant) ištirpsta vandens viename litre: 0°C 4,62 litro, 25°C 2,26 litro.

Ryšiumi su šiuo tirpūs sulfidai rodo lakmaus atžvilgiu šarmingą reakciją, vadinasi, jie ryškiai hidrolizuojasi:



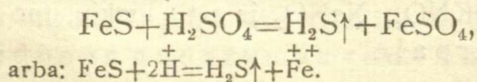
$$Na_2S = 2\overset{+}{Na} + \overset{--}{S},$$
$$H_2O = \overset{-}{OH} + \overset{+}{H},$$
$$\downarrow\uparrow$$
$$H\overset{-}{S}.$$

§ **602.** Tirpingumas. — Metalų sulfidai bendrai imant, yra netirpūs junginiai, išimtį sudaro šarmingųjų metalų sulfidai; kai kurių metalų sulfidai netirpsta ir konc. druskos rūgšty.

Dihidrosulfidui - H_2S atpalaiduoti iš netirpių druskos rūgšty sulfidų, reikia veikti jie konc. druskos rūgštimi drauge su metaliniu alavu ar cinku.

§ **603.** Kaitros veikimas. — Metalų sulfidai, kaitinami atviram ore, dažnai duodasi oksiduojami, pasidarant metalų oksidų ir sieros 2 - oksido.

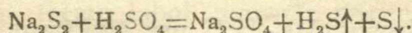
§ **604.** Sieros rūgšties veikimas. — (i) Prask. sieros rūgštis išskiria, lygiai kaip ir kitos rūgštys, dihidrosulfidą - H_2S iš kai kurių sulfidų; taip, antai:



$$FeS + H_2SO_4 = H_2S\uparrow + FeSO_4,$$

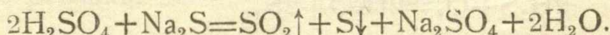
arba: $FeS + 2\overset{+}{H} = H_2S\uparrow + \overset{++}{Fe}.$

Pastaba. — Polisulfidai, praskiestos sieros rūgšties veikiami, atpalaiduoja dar elementarinės sieros; taip, antai:



$$Na_2S_2 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + H_2S\uparrow + S\downarrow.$$

(ii) Karšta konc. sieros rūgštis suardo metalų sulfidus tokiu būdu, kad čia pasidaro palaidos sieros ir sieros 2-oksido; taip, antai:

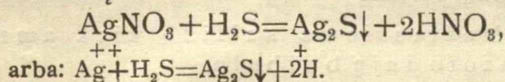


$$2H_2SO_4 + Na_2S = SO_2\uparrow + S\downarrow + Na_2SO_4 + 2H_2O.$$

§ **605.** Oksidatorių veikimas. — (i) Rūgščiame tarpe oksidatoriai: $FeCl_3$, $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, Cl_2, Br_2, J_2, H_2O_2 ir t.t. oksiduoja dihidrosulfidą iki palaidos sieros, kartais reakcija eina kiek toliau, t. y. pasidaro kiek sieros rūgšties; aqua regia, ilgai veikdama sulfidus, padaro daug sieros rūgšties.

(ii Šarmingame tarpe oksidatoriai paverčia sulfidus sulfatais. Ypač gerai vyksta tokia reakcija, jei metalų sulfidai būtų lydomi su soda - Na_2CO_3 ir natrio peroksidu - Na_2O_2.

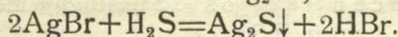
§ 606. Sidabro nitrato veikimas. — Išskiria juodą sidabro sulfidą:



$$AgNO_3+H_2S=Ag_2S\downarrow+2HNO_3,$$

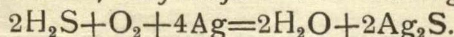
arba: $\overset{++}{Ag}+H_2S=Ag_2S\downarrow+2\overset{+}{H}.$

Pastaba. — Netirpūs sidabro junginiai taip pat pasiduoda, dihidrosulfido - H_2S veikiami; taip, antai, sidabro bromido - AgBr nuosėdos, suplaktos su dihidrosulfido - H_2S ar tirpių sulfidų vandeniniu tirpalu, pavirsta galų gale sidabro sulfidu - Ag_2S*):



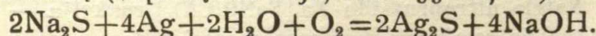
$$2AgBr+H_2S=Ag_2S\downarrow+2HBr.$$

§ 607. Reakcija su metaliniu variu, sidabru. — Metalų vario**), sidabro paviršiai pajuosta, dihidrosulfido - H_2S dujų ar jų vandeninio tirpalo veikiami; reakcijoj, tur būt, dalyvauja ir oro oksigenas:



$$2H_2S+O_2+4Ag=2H_2O+2Ag_2S.$$

Pastaba.— Tirpūs metalų sulfidai taip pat gerai veikia metalinį paviršių (kepenų reakcija; žiūr. §§ 71, 72):



$$2Na_2S+4Ag+2H_2O+O_2=2Ag_2S+4NaOH.$$

§ 608. Reakcija su švino acetato popierėliu. — H_2S - dujos nudažo sušlapintą švino acetato tirpalu popierėlį juoda spalva.

Jautrumas. — H_2S dujų 0,1 mm.^{3} užtenka, kad reakcija būtų ryški; reikalinga tik, kad popierėlis būtų mažas ir kad švino acetato tirpalas būtų 10 % koncentracijos.

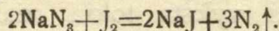
Pastaba.— Ši reakcija dažniausia tenka vartoti, dihidrosulfidui - H_2S aptikti***). Reikia tačiau pastebėti, kad dihidrosulfidas - H_2S galima pažinti jau iš kvapo, jei tik jo koncentracija ore yra ne mažesnė, kaip $^1/_{700000}$.

*) Tai gali įvykti jau ir tos priežasties dėliai, kad sidabro sulfido-Ag_2S tirpingumo sandauga yra nepaprastai mažas skaičius, sulyginant su sidabro haloididais (žiūr. § 25).

**) Galima pavartoti ir žalvario plokštelė.

***) Ji yra jautresnė, kaip reakcija su metaliniu sidabru ar variu.

§ **609. Reakcija su natrio azidu-NaN_3 ir jodu.** — Sausi sulfidai ir sulfidų tirpalai veikiai indukuoja reakciją:


$$2NaN_3+J_2=2NaJ+3N_2\uparrow.$$

Reakcijoj pasidaro labai daug N_2-dujų burbuliukų, kurie pigu pastebėti.

Reakcijos atlikimas.—(i) Esant netirpių sulfidų.— Užpila smulkius sulfidų miltelius 0,2-N natrio azido-NaN_3 ir $KJ.J_2$ mišinio*) 5 cm.^{3} ir visa truputį purtina.

Jautrumas. — Mažiausiems sulfidų kiek ams dar esant, atsiranda palaido azoto dujų burbulų.

(ii) Esant tirpių sulfidų. — Sulfidų tirpalo 5 cm.^{3} suleidžia su 0,2-N natrio azido ir $KJ.J_2$ mišiniu; reakcija bus dar jautresnė, jei 0,2-N natrio azido ir $KJ.J_2$ tirpalo vietoj būtų pavartota žiupsnelis sausų natrio azido-NaN_3 bei kalio jodido-KJ miltelių ir pridėta dar 1 — 2 cm.^{3} 0,1-N jodo tirpalo.

Jautrumas. — Palaido azoto dujų burbulų atsiranda, jei H_2S buvo iki $^1/_{2500000}$ koncentracijos*). Šarmingųjų metalų sulfidai laikosi čia panašiu būdu, kaip ir H_2S.

Pastaba.— (i) Pažymėtina, kad vario sulfidas-CuS sudaro ryškią išimtį: jis neindukuoja jodo bei azido reakcijos.

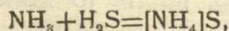
(ii) Pasinaudojant sakytąja reakcija galima aptikti sulfido jonai-$\overset{--}{S}$ net ir tuomet, kai turima netirpių sulfidų (išimtį sudaro tik vario sulfidas - CuS).

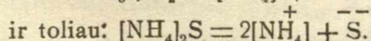
(iii) Tiosulfatai ir tiocianatai taip pat reaguoja su natrio azido ir $KJ.J_2$ mišiniu.

§ **610. Natrio nitroprussido-$Na_2[FeNO(CN)_5]$ reakcija.** — Natrio nitroprussidas (natrio geležies(III) nitroso-pentacianidas) padaro su metalų sulfidais raudonai violetinį nudažymą; spalva, kuriam laikui praslinkus, pranyksta ir savaime, o rūgščių poveikiu sakytoji spalva nublunka tuojau.

Reakcijos atlikimas.— Sulfidų truputį deda į mėgintuvėlį, užpila prask. druskos rūgštimi, šildo ir prie mėgintuvėlio atdaro galo prikiša popierėlį, sušlapintą natrio nitroprussido ir amoniako mišiniu.

Pastaba.— Reakcija yra labai jautri; tačiau ji pasiseka tik tuomet, kai tirpale yra sulfido-$\overset{--}{S}$, (hidrosulfido-$\overset{-}{HS}$ jonų neužtenka), todel reikalinga čia įvesti į reakcijos tarpą amoniako ar natrio hidroksido, kad jų poveikiu susidarytų šiek tiek sulfido-$\overset{--}{S}$ jonų:


$$NH_3+H_2S=[NH_4]S,$$


ir toliau: $[NH_4]_2S = 2[\overset{+}{NH_4}] + \overset{--}{S}.$

*) Toksai mišinys (skystas) gali būti paruošiamas iš anksto ir laikomas atsargoj.

**) Suskaičiuojant gramais.

§ **611.** Metileno mėlio reakcija. — Praskiestą sulfidų tirpalą suleidžia su konc. druskos rūgšties $^1/_{50}$ tūrio, deda p-amido - dimetilo anilino sulfato keletą trupinėlių ir paskui, kai pridėtas reagentas jau ištirpo, praskiesto geležies(III) chlorido tirpalo 1 — 2 lašu. Dihidrosulfido-H_2S esant, skystimas nusidažo, kuriam laikui praslinkus, mėlynai.

Jautrumas. — Ši reakcija yra nepaprastai jautri ir charakteringa.

§ **612.** **Sulfidų atskyrimas.** — Sulfidams atskirti galima pasinaudoti jų reakcija su cinko druskomis (žiūr. 269).

Reakcijos atlikimas. — (i) Tiriamąjį neutralų tirpalą suleidžia su cinko chlorido tirpalu, šaltą mišinį gerai suplaka ir paskui filtruoja. Filtratas jau bus atpalaiduotas nuo sulfido**).

(ii) Galima pavartoti ir toksai atskyrimo būdas: suplaka cinko karbonato suspensiją*) su neutraliu tiriamuoju skystimu ir filtruoja. Filtrate jau nebebus sulfido, tačiau sulfito, tiosulfato ir kitų jonų gali likti.

§ **613.** **Netirpių sulfidų ištyrimas.** — Norint ištirti tokius netirpius sulfidus, kurie napasiduoda net konc. druskos rūgšties veikiami, galima pavartoti vienas žemiau nurodytų būdų.

(i) Netirpi substancija sulydoma su soda, lydinys veikiamas vandeniu, pasidarusiam natrio sulfidui - Na_2S ekstraguoti. Vandeninis ekstraktas tiriamas, sakysime, pagal § 608.

(ii) Netirpi substancija garinama ilgesnį laiką su Br_2-vandeniu ir druskos rūgštimi. Sulfidai duodasi tokiomis sąlygomis oksiduojami iki sulfatų, kurie jau pigu identifikuoti.

---

*) Reikalingąją čia cinko karbonato suspensiją paruošia šiuo būdu: gerai sumaišo sauso cinko sulfato-$ZnSO_4.7H_2O$ 4 gramus su 10% natrio karbonato tirpalo 20 cm.³ ir praskiedžia vandeniu iki 40 cm.³. Pasidariusios suspensijos 2 cm.³ užtenka 0,2-N Na_2S 3 cm.³ nusodinti.

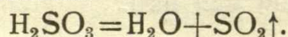
**) Kadangi cinko sulfitas-$ZnSO_3$ gana menkai tetirpsta vandeny paprastoj temperatūroj (cinko sulfito 0,16 gr. vandens 100 gr.), tai, suprantamas dalykas, sulfito dalis gali pereiti čia į nuosėdas; vis delto likusių tirpale sulfito kiekių visai užteks, atatinkamai identifikacijos reakcijai atlikti. Reikia pastebėti, kad atliekant sulfidų atskyrimą pagal būdą (ii), cinko sulfito į nuosėdas nepatenka.

(iii) Netirpi substancija veikiama druskos rūgštimi ir metaliniu cinku. Garai bei dujos renkami į atskirą indą (galima pasinaudoti Fig. 15 schema). Su taip paruoštu destiliatu jau galima atlikti reakcijos, sakysime, pagal § 608. Reikia tačiau pastebėti, kad arseniko sulfidas menkai tesiduoda čia suskaidomas. Antra vertus, reikia atsiminti, kad sulfitai, tiosulfatai, metalinio cinko ir druskos rūgšties veikiami, taip pat atpalaiduoja H_2S-dujų; taigi, sakytieji junginiai turi būti visai pašalinti, prieš paveikus metaliniu cinku ir druskos rūgštimi.

(iv) Jei būtų pasinaudota § 609 reakcija, galima identifikuoti sulfidai, ir neištirpinus jų (išimtį sudaro CuS).

DIHIDROSULFITAS-H_2SO_3, SULFITAI.

§ 614. (i) Bevandenio dihidrosulfito-H_2SO_3, negauta: koncentruojant jo vandeninius tirpalus, atsipalaiduoja SO_2-dujų; ištirpęs dihidrosulfitas vandens virimo temperatūroj visai susiskaido:

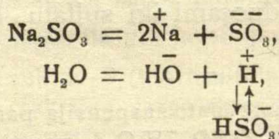


$$H_2SO_3 = H_2O + SO_2\uparrow.$$

(ii) Kalbamos rūgšties (H_2SO_3) anhidridas-SO_2 yra ryškaus kvapo, tirpios dujos (SO_2 1 atmosferos slėgimui esant, jų ištirpsta vandens 1 litre: 0°C 79,8 litrų, 25°C 32,8 litrų). Tokiame tirpale yra hidrogeno jonų-$\overset{+}{H}$, hidrosulfito jonų-$HS\overset{-}{O}_3$ ir truputis sulfito jonų-$S\overset{--}{O}_3$*).

(iii) Metalų sulfitai gali būti: normalūs sulfitai (Na_2SO_3, $CaSO_3$ ir tt.), hidrosulfitai ($NaHSO_3$, $Ca(HSO_3)_2$).

Normalūs sulfitai šiek tiek duodasi vandens hidrolizuojami pagal schemą:



$$Na_2SO_3 = 2\overset{+}{Na} + \overset{--}{SO_3},$$
$$H_2O = \overset{-}{HO} + \overset{+}{H},$$
$$\downarrow\uparrow \quad \overset{-}{HSO_3}.$$

---

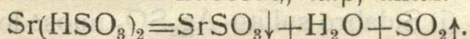
*) $$\frac{[\overset{+}{H}].[HS\overset{-}{O}_3]}{[H_2SO_3]} = \text{const.} = 1{,}7.10^{-2},$$

$$\frac{[\overset{+}{H}].[S\overset{--}{O}_3]}{[HS\overset{-}{O}_3]} = \text{const.} = 1.10^{-7}.$$

Pasidarant kiek hidrosulfito jonų - $\overline{HSO_3}$, atsiranda ir hidroksilo jonų - $\overline{OH}$ mažas perteklius; tos priežasties dėliai natrio, kalio sulfitų tirpalai rodo indikatoriaus metiloranžo atžvilgiu šarmingą reakciją*).

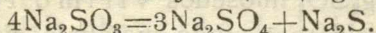
(iv) Sulfitų vandeniniai tirpalai lengvai duodasi oro oksigeno oksiduojami, todel jų negalima laikyti atvirame ore; atliekant filtravimo operaciją, sulfitų dalis taip pat lengvai gali būti oro oksigeno oksiduota, taigi, sakytoji operacija turi būti atlikta skubiai.

§ **615.** Tirpingumas. — Tik šarmingųjų metalų sulfitai gerai tirpsta vandeny, kitų — gana menkai (sakysime, $ZnSO_3$, $MgSO_3$, $CaSO_3$) ar visai menkai ($PbSO_3$, $SrSO_3$*)). Svarbu pažymėti, kad metalų sulfitų tirpingumas karštame vandeny yra, bendrai imant, dar mažesnis. Antra vertus, sulfitų tirpingumas sieros 2-oksido poveikiu gali žymiai pakilti, pasidarius metalų hidrosulfitų. Virinant tokius metalų hidrosulfitų tirpalus, vėl atsiranda nuosėdų; taip, antai:



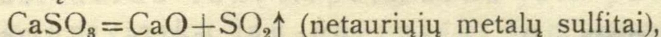
$$Sr(HSO_3)_2 = SrSO_3\downarrow + H_2O + SO_2\uparrow.$$

§ **616.** Kaitros veikimas.— (i) Šarmingųjų metalų sulfitai, kaitinami, lydosi, o pagaliau susiskaido; taip, antai:

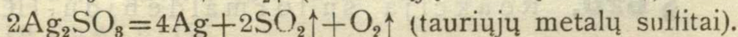


$$4Na_2SO_3 = 3Na_2SO_4 + Na_2S.$$

(ii) kitų metalų sulfitai, kaitinami, atpalaiduoja sieros 2-oksidą:



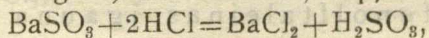
$CaSO_3 = CaO + SO_2\uparrow$ (netauriųjų metalų sulfitai),



$2Ag_2SO_3 = 4Ag + 2SO_2\uparrow + O_2\uparrow$ (tauriųjų metalų sulfitai).

(iii) Metalų sulfitai, kaitinami ant anglies drauge su soda ar ant sodos anglies šipulėlio, virsta natrio sulfidu - Na_2S; tokiu būdu, sulfitai rodo kepenų reakciją (žiūr. §§ 71, 72).

§ **617.** Rūgščių veikimas.— Rūgštys (mineralinės rūgštys ir acto rūgštis) ardo sulfitus; taip, antai:



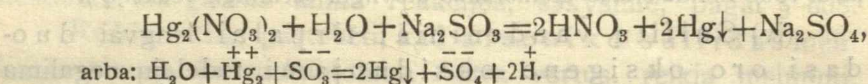
$$BaSO_3 + 2HCl = BaCl_2 + H_2SO_3,$$

ir toliau: $H_2SO_3 = H_2O + SO_2\uparrow$.

*) Hidrolizio laipsnis yra čia vis dėlto daug silpnesnis, kaip natrio sulfido - Na_2S, natrio karbonato - Na_2CO_3 atvejais; taigi, fenolftaleino atžvilgiu Na_2SO_3 tirpalai yra beveik neutralūs.

**) Stroncio sulfito - $SrSO_3$ ištirpsta tik 0,0033 gr. vandens 100 gr.

§ 618. Gyvsidabrio(I) nitrato-$Hg_2(NO_3)_2$ veikimas. — Išskiria juodas metalinio gyvsidabrio nuosėdas:

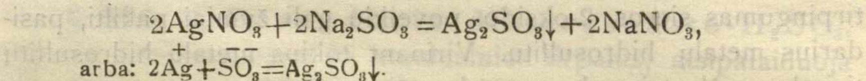


$$Hg_2(NO_3)_2 + H_2O + Na_2SO_3 = 2HNO_3 + 2Hg\downarrow + Na_2SO_4,$$

arba: $$H_2O + \overset{++}{Hg_2} + \overset{--}{SO_3} = 2Hg\downarrow + \overset{--}{SO_4} + 2\overset{+}{H}.$$

Pastaba.— Sieros 2-oksidas taip pat išskiria juodą metalinį gyvsidabrį iš gyvsidabrio(I) nitrato; tam atlikti įneša į SO_2 atmosferą popierėlį, mirkytą gyvsidabrio nitrato tirpale. Reikia tačiau pastebėti, kad juoda dėmė atsiranda ant tokio popierėlio ir nuo H_2S-dujų.

§ 619. Sidabro nitrato veikimas.— Išskiria iš neutralių tirpalų baltas kristalines nuosėdas:

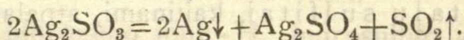


$$2AgNO_3 + 2Na_2SO_3 = Ag_2SO_3\downarrow + 2NaNO_3,$$

arba: $$2\overset{+}{Ag} + \overset{--}{SO_3} = Ag_2SO_3\downarrow.$$

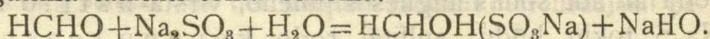
Pastaba.— (i) Sidabro sulfito-Ag_2SO_3 nuosėdos ištirpsta, natrio sulfito pertekliaus veikiamos, pasidarant kompleksinių junginių, kaip, antai: $Na[AgSO_3]$ ir t. t.

(ii) Sidabro sulfito-Ag_2SO_3 nuosėdos virimo temperatūroj susiskaido, pasidarant juodo metalinio sidabro:



$$2Ag_2SO_3 = 2Ag\downarrow + Ag_2SO_4 + SO_2\uparrow.$$

§ 620. Reakcija su formaldehidu-HCHO. — Atpalaiduoja daug šarmų (hidroksilo jonų-$\overline{OH}$); reakcijai galima taikinti tokia schema:



$$HCHO + Na_2SO_3 + H_2O = HCHOH(SO_3Na) + NaHO.$$

Reakcijos atlikimas.— Tiksliai neutralizuoja tiriamąjį tirpalą, pavartodami indikatorių fenolftaleiną, paskui suleidžia su neutraliu 1 % formaldehido tirpalu. Esant sulfitų, fenolftaleinas įgauna raudonos spalvos, rodydamas tokiu būdu hidroksilo jonų-$\overline{OH}$ perteklių esant (žiūr. § 45).

Jautrumas.— Pasinaudojant sakytąja reakcija, galima aptikti dar 0,1 mgr. sulfito 0,1-N tiosulfato tirpalo 0,5 cm.[3] Reakcija pasiseka, ir mažesnei sulfito koncentracijai esant.

§ 621. Cinko nitroprussido reakcija. — Cinko nitroprussidas (cinko geležies(III) nitroso-pentacianidas) padaro su metalų sulfitais neutraliuose tirpaluose raudoną nudažymą ar net raudonos spalvos nuosėdas. Rūgštys ardo šį nudažymą bei tirpina nuosėdas.

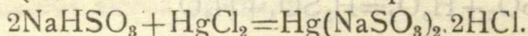
Reakcijos atlikimas. — I. Variantas. — Į neutralų sulfitų tirpalą pila konc. cinko sulfato tirpalo perteklių ir natrio nitroprussido - $Na_2[FeNO(CN)_5]$ keletą lašų. Esant sulfitų, atsiranda raudona spalva. Tiosulfatai tokios reakcijos nerodo.

Jautrumas. — Reakcija dar pavyksta, jei tirpale bus $\overset{=}{SO_3}$ ir $\overset{-}{HSO_3}$ jonų iki 0,6 mgr.

II. Variantas. — Į mėgintuvėlį su tiriamąja substancija pila prask. druskos rūgšties ir tuojau įneša stiklinę lazdelę, aptapytą plonu cinko nitroprussido košelės*) sluoksniu ir palaikytą, vieną akimirksnį amoniako garuose. Esant SO_2, cinko nitroprussido sluoksnis nusidažo raudonai.

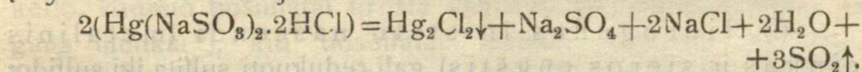
Jautrumas. — Reakcija yra labai jautri, daug jautresnė, kaip pagal I. variantą, tačiau tiosulfatai laikosi panašiai, kaip ir sulfitai, išskirdami SO_2.

§ 622. Reakcija su gyvsidabrio(II) chloridu - $HgCl_2$. — Neutraliuose ar labai silpnai parūgštintuose tirpaluose susidaro tirpi kompleksinė druska, jei tik būtų pavartotas gyvsidabrio(II) chlorido didelis perteklius:



$$2NaHSO_3 + HgCl_2 = Hg(NaSO_3)_2.2HCl.$$

Pašildžius tokį tirpalą, arba jam pastovėjus ilgesnį laiką jau paprastoj temperatūroj, įvyksta reakcija:



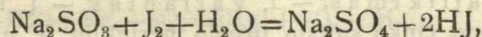
$$2(Hg(NaSO_3)_2.2HCl) = Hg_2Cl_2\downarrow + Na_2SO_4 + 2NaCl + 2H_2O + 3SO_2\uparrow.$$

Pastaba. — Sakytoji reakcija galima pavartoti, norint aptikti $\overset{=}{SO_3}$ jonus, kai drauge yra dar $\overset{=}{S}$ ir $S_2\overset{=}{O_3}$ jonų: pastarieji gana greitai nusodina netirpius junginius (sakysime, $2HgS.HgCl_2$).

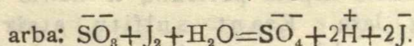
*) Reagentą — cinko nitroprussidą paruošia tokiu būdu: suleidžia natrio nitroprussido tirpalą (natrio nitroprussido 0,5 gr. vandens 5 cm.[3]) su cinko sulfato tirpalu (cinko sulfato 0,5 gr. vandens 5 cm.[3]); pasidariusias nuosėdas plauna, dekantuodami, keletą kartų vandeniu ir pavartodami kiekvieną sykį vandens po 10 cm.[3]; pagaliau, paskutinę perplaunamojo vandens porciją atskiria nuo nuosėdų sifonu ar pipete kiek galima tobūliau.

§ 623. Oksidatorių veikimas. — Pavyzdžiai.

(i) Palaidi halogenai oksiduoja sulfitus iki sulfatų; taip, antai, jodo tirpalas (sakysime, alkoholy) netenka savo spalvos:

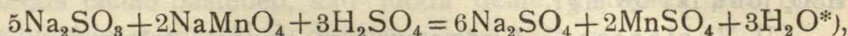


$$Na_2SO_3+J_2+H_2O=Na_2SO_4+2HJ,$$

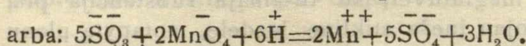


arba: $SO_3^{--}+J_2+H_2O=SO_4^{--}+2H^{+}+2J^{-}$.

(ii) Chromatai ir permanganatai rūgščiame tarpe, veikdami sulfitus, netenka savo spalvos:

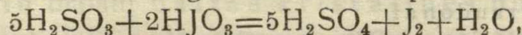


$$5Na_2SO_3+2NaMnO_4+3H_2SO_4=6Na_2SO_4+2MnSO_4+3H_2O^{*)},$$

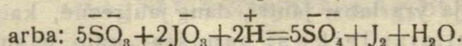


arba: $5SO_3^{--}+2MnO_4^{-}+6H^{+}=2Mn^{++}+5SO_4^{--}+3H_2O$.

(iii) Jodatai rūgščiame tarpe išskiria palaidą jodą:



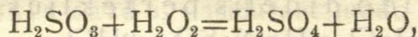
$$5H_2SO_3+2HJO_3=5H_2SO_4+J_2+H_2O,$$



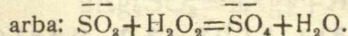
arba: $5SO_3^{--}+2JO_3^{-}+2H^{+}=5SO_4^{--}+J_2+H_2O$.

Pastaba. — Jodo rūgštimi - HJO_3 ir krakmolu impregnuotas popieris iš pradžių darosi mėlynas nuo atsipalaidavusio jodo, tačiau šioji spalva ilgainiui nublunka, kadangi palaidas jodas virsta jodidu.

(iv) Hidroperoksidas - H_2O_2, konc. azoto rūgštis taip pat oksiduoja sulfitus iki sulfatų, taip, antai:



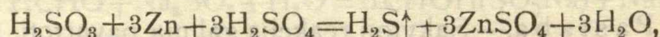
$$H_2SO_3+H_2O_2=H_2SO_4+H_2O,$$



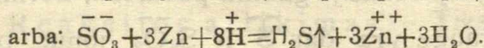
arba: $SO_3^{--}+H_2O_2=SO_4^{--}+H_2O$.

§ 624. Reduktorių veikimas. — Pavyzdžiai.

(i) Hidrogenas in statu nascendi (metalinis cinkas ir sieros rūgštis) gali redukuoti sulfitą iki sulfido:

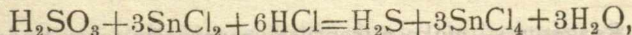


$$H_2SO_3+3Zn+3H_2SO_4=H_2S\uparrow+3ZnSO_4+3H_2O,$$

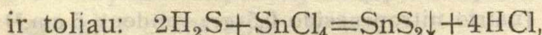


arba: $SO_3^{--}+3Zn+8H^{+}=H_2S\uparrow+3Zn^{++}+3H_2O$.

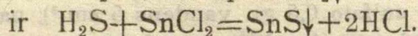
(ii) Alavo(II) chlorido tirpalas, druskos rūgštimi parūgštintas, redukuoja sulfitą iki sulfido:



$$H_2SO_3+3SnCl_2+6HCl=H_2S+3SnCl_4+3H_2O,$$

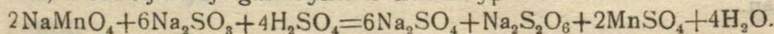


ir toliau: $2H_2S+SnCl_4=SnS_2\downarrow+4HCl$,



ir $H_2S+SnCl_2=SnS\downarrow+2HCl$.

*) Reakcija šioji gali vykti ir kita kryptimi:

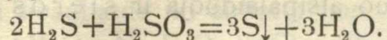


$$2NaMnO_4+6Na_2SO_3+4H_2SO_4=6Na_2SO_4+Na_2S_2O_6+2MnSO_4+4H_2O.$$

Reakcijos atlikimas.— Į mėgintuvėlį pila 2—3 cm.[3] Bettendorf'o reagento (žiūr. § 157) ir ant viršaus atsargiai užpila sulfito tirpalo. Dviejų skystimų susidūrimo zonoj atsiranda geltonai rusvas žiedas.

Reakcijos jautrumas.— Reakcija duoda ryškių nurodymų, dar esant sulfito koncentracijai 0,06 %.

(iii) Dihidrosulfidas-H_2S redukuoja sulfitus iki palaidos sieros:



$$2H_2S+H_2SO_3=3S\downarrow+3H_2O.$$

Pastaba. — Palaidos sieros drumzlių kartais atsiranda iš lėto, kuriam laikui praslinkus.

TIOSULFATAI.

§ 625. (i) Palaido dihidrotiosulfato-$H_2S_2O_3$ negauta; tomis sąlygomis, kur reiktų laukti jį pasigaminant, išsiskiria sieros 2-oksidas-SO_2 ir palaida siera. Tiosulfatų vandeniniuose tirpaluose esti $S_2\overline{\overline{O_3}}$ jonų.

(ii) Tiosulfato tirpalai, stovėdami atvirame ore, išskiria po truputį palaidos sieros drumzlių.

§ 626. Tirpingumas. — Šarmingųjų metalų, kalcio stroncio, magnio, geležies, cinko, mangano, kobalto, nikelio, kadmio tiosulfatai tirpsta vandeny ne blogai, o bario — gana menkai*); kiti tiosulfatai menkai tetirpsta vandeny, bet jų daugelis ištirpsta natrio tiosulfato-$Na_2S_2O_3$ pertekliuje, pasidarant kompleksinių druskų: $Na_5[Ag_3(S_2O_3)_4]$, $Na_2[Pb(S_2O_3)_2]$ ir t. t.**)

§ 627. Kaitros veikimas.— (i) Tiosulfatai, kaitinami, lydosi, o pagaliau susiskaido; taip, antai.

$$4Na_2S_2O_3=3Na_2SO_4+Na_2S_5,$$

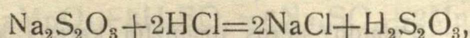
ir toliau: $Na_2S_5=Na_2S+4S.$

*) Vandens 100 cm.[3] bario tiosulfato ištirpsta 0,2 gr. (18°—25°C).

**) Vandeniniai tokių kompleksinių druskų tirpalai nėra vis delto labai pastovūs: virinami jie dažnai išskiria metalų sulfidus.

(ii) *Tiosulfatai, kaitinami ant anglies drauge su soda* ar ant sodos anglies šipulėlio, virsta *natrio sulfidu*-Na_2S; tokiu būdu tiosulfatai rodo *kepenų reakciją* (žiūr. §§ 71,72).

§ 628. Rūgščių veikimas. — Jau *praskiestos mineralinės rūgštys ardo tiosulfatus*, išskirdamos iš pradžių *baltas drumzles*, o pagaliau *gelsvas nuosėdas* (*sierą*); kartu su šiuo atsipalaiduoja ir *sieros 2-oksido dujų*:



$$Na_2S_2O_3+2HCl=2NaCl+H_2S_2O_3,$$

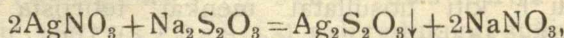
ir tučtuojau: $H_2S_2O_3 \rightarrow H_2O+S\downarrow+SO_2\uparrow$.

Koncentruotai sieros rūgščiai veikiant, be sieros ir sieros 2-oksido-SO_2, pasidaro dar dihidrosulfido-H_2S pėdsakai.

Pastaba. — *Suleidus praskiestus tiosulfato ir rūgšties tirpalus, mišinys iš pradžių lieka skaidrus*, kadangi palaidai sierai koaguliuotis reikalingas yra tam tikras laikas (iki keleto minučių). Juo *aukštesnė temperatūra ir didesnė koncentracija*, juo *greičiau* įvyksta koloidalės sieros *koaguliacijos procesas*.

Reakcijos jautrumas.—*Esant tiosulfato jono*-$\overline{\overline{S_2O_3}}$ *iki 0,1 mgr. tirpalo 1 cm.*^{3}, *jau atsiranda sieros drumzlių*; reikalinga tik, pridėjus rūgšties, *pavirinti* mišinys keletą minučių.

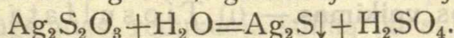
§ 629. Sidabro nitrato veikimas. — Išskiria *baltas nuosėdas*:



$$2AgNO_3+Na_2S_2O_3=Ag_2S_2O_3\downarrow+2NaNO_3,$$

arba: $2\overset{+}{Ag}+\overline{\overline{S_2O_3}}=Ag_2S_2O_3\downarrow$.

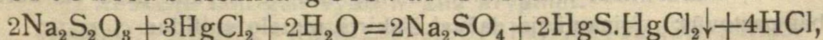
Nuosėdos jau paprastoj temperatūroj darosi *geltonos*, paskui *rusvos*, pagaliau *juodos*, o *šildomos* — pa *juosta labai greit*; galutinoji reakcijos išdava — Ag_2S:



$$Ag_2S_2O_3+H_2O=Ag_2S\downarrow+H_2SO_4.$$

Nuosėdų savybės. — Naujai paruoštas sidabro tiosulfatas *ištirpsta natrio tiosulfato pertekliuj*, pasidarant kompleksiniam junginiui $Na_5[Ag_3(S_2O_3)_4]$.

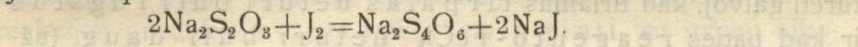
§ 630. Gyvsidabrio(II) chlorido veikimas. — Reagento *perteklius išskiria gelsvai baltas nuosėdas*:



$$2Na_2S_2O_3+3HgCl_2+2H_2O=2Na_2SO_4+2HgS.HgCl_2\downarrow+4HCl,$$

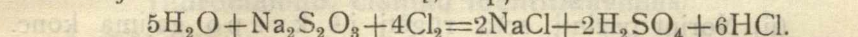
o mažesniems gyvsidabrio(II) chlorido kiekiams esant, išsiskiria juodos spalvos gyvsidabrio sulfidas-HgS.

§ 631. Jodo veikimas. — Jodo tirpalas kalio jodide ($KJ.J_2$) dedasi į reakciją su natrio tiosulfatu-$Na_2S_2O_3$; jodo spalva tuomet nublunka:



$$2Na_2S_2O_3+J_2=Na_2S_4O_6+2NaJ.$$

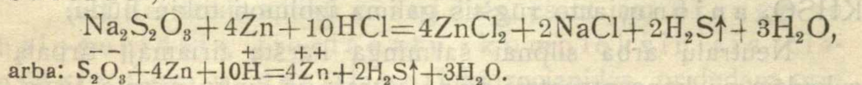
§ 632. Palaidųjų chloro, bromo veikimas.— Oksiduoja tiosulfatus iki sulfatų; taip, antai:



$$5H_2O+Na_2S_2O_3+4Cl_2=2NaCl+2H_2SO_4+6HCl.$$

§ 633. Reakcija su permanganatu.— Kalio permanganato-$KMnO_4$ tirpalas, sieros rūgštimi parūgštintas, oksiduoja tiosulfatą; permanganato raudonai violetinė spalva tuojau nublunka.

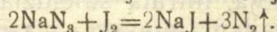
§ 634. Hidrogenas in statu nascendi (metalinis cinkas ir druskos rūgštis) redukuoja tiosulfatą iki sulfido*):



$$Na_2S_2O_3+4Zn+10HCl=4ZnCl_2+2NaCl+2H_2S\uparrow+3H_2O,$$

arba: $\overset{--}{S_2O_3}+4Zn+10\overset{+}{H}=4\overset{++}{Zn}+2H_2S\uparrow+3H_2O.$

§ 635. Reakcija su natrio azidu-NaN_3 ir jodu. — Tiosulfatai veikiai indukuoja reakciją:



$$2NaN_3+J_2=2NaJ+3N_2\uparrow.$$

Reakcijoj pasidaro labai daug N_2 dujų burbuliukų.

Reakcijos atlikimas. — Tiosulfato tirpalo 5 cm.³ suleidžia su 0,2-N natrio azido NaN_3 ir $KJ.J_2$ tirpalu (žiūr. § 609).

Jautrumas.— Reakcija yra nepaprastai jautri, tačiau sulfidai ir tiocianatai laikosi čia panašiu būdu.

PIRMOSIOS GRUPĖS RŪGŠČIŲ BEI ANIONŲ IŠTYRIMAS.

§ 636. Bet kuriam pirmosios grupės anionui ar rūgščiai aptikti, reikia pirmon galvon atsižvelgti į tai, kurių dar anionų ar rūgščių yra drauge. Bendrai, ištyrimo eiga čia daug priklauso nuo to, kokia yra anionų bei rūgščių kombinacija,nes kartais tenka pirmiau atskirti vienos rūšies anionai nuo kitų ir tik tuomet eiti jau prie pavieniams anionams charakteringų reakcijų.

*) Analogija tarp tiosulfato ir sulfito.

Acto rūgšties, acetatų identifikavimas.

§ 637. Acto rūgščiai ir acetatams, bendrai, identifikuoti galima pavartoti reakcijos pagal §§ 555—558.

Pastaba.— (i) Atliekant reakciją su $FeCl_3$, reikia turėti galvoj, kad tiriamas tirpalas neturi būti rūgštus ir kad paties reagento-$FeCl_3$ neturi būti daug (užtenka keleto lašų). Be to, čia turi blogo poveikio įvairūs kiti jonai, kaip, antai: oksalato, tartrato, fosfato, jodido*) ir net sulfato**) jonai.

(ii) Norint pažinti acto rūgštį iš kvapo galima konc. sieros rūgšties vietoj pavartoti sausas kalio hidrosulfatas-$KHSO_4$: trinant sausą tiriamąją substanciją su kalio hidrosulfatu, atsiranda charakteringas palaidos acto rūgšties kvapas.

§ 638. Jei tiriamame tirpale būtų sulfido, sulfito, tiosulfato, cianido, tiocianato, hipochlorito ir kai kurių kitų kenksmingų reakcijai su $FeCl_3$ bei $KHSO_4$ anionų, acto rūgštis galima izoliuoti tokiu būdu.

Neutralų arba silpnai šarmingą karštą tiriamąjį tirpalą suleidžia su koncentruotais švino nitrato ir cinko nitrato tirpalais, pridėdami kalbamųjų reagentų mažomis porcijomis, bet pakankamus kiekius. Mišinį filtruoja, filtratą suleidžia su 2-N sieros rūgštimi, ir jei būtų cianido ir tiocianato, tai dar su gyvsidabrio oksidu-HgO*). Dabar visą mišinį perkelia į destiliacijos kolbutę, pritaiso šaldytuvą ir nudestiliuoja arti $^2/_3$ viso skystimo.

(ii) Jei destiliatas būtų neutralus, tatai iš karto rodytų acto rūgšties nėsant.

(ii) Jei destiliatas būtų rūgštus, neutralizuoja jį šarmais, garina sausai ant vandens pirties ir gautąją sausą masę pavartoja reakcijoms su kalio hidrosulfatu-$KHSO_4$, geležies(III) chloridu ir t. t.

---

*) Geležies(III) chlorido poveikiu jodidai duodasi oksiduojami iki palaido jodo-J_2, kuris nudažo dirbamąjį tirpalą raudonai rusva spalva.

**) Šildant sulfato ir geležies(III) chlorido mišinį, atsiranda geležies(III) oksisulfato nuosėdų, kiek panašių į geležies(III) oksiacetato nuosėdas.

*) Gyvsidabrio(II) cianidas-$Hg(CN)_2$ nesiduoda sieros rūgšties suardomas.

§ 639. Norint pašalinti hidronitritą - HNO_2, kuris galėtų kliudyti reakcijai su $KHSO_4$ (del NO_2 kvapo), galima pavartoti § 600 reakciją.

§ 640. Atliekant estero reakciją pagal § 557, reikia turėti sausa tiriamoji substancija, bet ne tirpalas; toliau, reakcijos produkto kvapas reikia sulyginti su gryno alkoholio (etilo, amilo) kvapu.

Hidrocianido, cianidų identifikavimas.

§ 641. Hidrocianidui ir cianidams, bendrai, aptikti galima pavartoti §§ 564—567 reakcijos.

Pastaba.— (i) Atliekant reakciją su sidabro nitratu*), reikia iš pradžių gerai parūgštinti sidabro nitratas azoto rūgštimi, jei norima, kad čia nekliudytų sulfitai, karbonatai.

(ii) Norint atskirti cianidas nuo tiosulfato, reikia iš pradžių nusodinti cianidas, pridedant prie neutralaus tiriamojo tirpalo šalto cinko chlorido tirpalo.

(iii) Kai reikia aptikti cianidas, esant jam drauge su halogenidais, tiocianatu, kompleksiniais cianidais, tenka nudestiliuoti hidrocianidas, pridedant prie tiriamos (neutralios ar šarmingos) substancijos 2 - N acto rūgšties ir mišinį truputį šildant (atsargiai: HCN garai yra smarkūs nuodai!). Šiam reikalui galima pasinaudoti Fig. 16 schema (žiūr. §§ 649, 653, 654).

Hidrohipochlorito, hipochloritų identifikavimas.

§ 642. Hidropohichloritui ir hipochloritams, bendrai, aptikti galima pavartoti §§ 572 – 575 reakcijos.

Pastaba.— Esant hipochloritams drauge su HNO_3, $HClO_3$, $HMnO_4$ ir kitais oksidatoriais, tenka pasinaudoti hidrohipochlorito - HClO lakumu ir destiliuoti jis pagal Fig. 16 schemą, pridėjus prie neutralaus tiriamojo skystimo 2 - N acto rūgšties.

Anglies rūgšties, karbonatų identifikavimas.

§ 643. Anglies rūgščiai ir karbonatams, bendrai, aptikti tenka pavartoti § 580 reakcija.

---

*) Tai yra viena jautriausiųjų reakcijų cianidui aptikti.

Pastaba.— Jei tiriamoj substancijoj būtų dar sulfitų, tiosulfatų, tai pridedamos rūgšties poveikiu galėtų eiti sieros 2-oksido-SO_2 dujų; šiam išvengti be rūgšties (H_2SO_4, H_3PO_4, HCH_3CO_2), reikia dar pridėti truputis chromo 3-oksido-CrO_3, kad oksiduotų sieros 2-oksidą; dar geriau būtų pasinaudoti tokiais atvejais § 654 (iv) išdėstytais būdais.

Hidronitrito, nitritų identifikavimas.

§ 644. (i) Hidronitritui ir nitritams, bendrai, aptikti galima pasinaudoti reakcija su kalio jodidu (žiūr. § 592), jei tik dirbamame tirpale nebūtų azoto rūgšties, chromo rūgšties ir kitų oksidatorių; sieros rūgštis taip pat būtų čia pavojinga, nes jos veikiami jodidai išskiria palaidą jodą.

(ii) Atliekant reakciją pagal § 598 ar § 599, reikia pirmiau suardyti hipochloritai; tai pasiseka, veikiant pagal tokią schemą.

Šarmingą tiriamąjį tirpalą suleidžia su mangano sulfato tirpalu, pridėdami reagento lašais ir šildydami dirbamąją substanciją. Reagento deda, kol, pagaliau, ims eiti šviesios spalvos nuosėdos*). Palaikę karštą mišinį 5 minutes, visa filtruoja. Filtratas jau bus atpalaiduotas nuo hipochlorito.

Pastaba.— Hidronitritas galima atskirti nuo azoto rūgšties ir kai kurių kitų rūgščių, pavartojus § 651 išdėstytus būdus.

Dihidrosulfido, sulfidų identifikavimas.

§ 645. Dihidrosulfidui ir sulfidams, bendrai, aptikti galima pasinaudoti §§ 607—611 reakcijomis, o jei sulfidai būtų netirpūs, jie identifikuojami pagal § 613.

Pastaba.— Kartais naudinga pirmiau nudestiliuoti dihidrosulfidas-H_2S (žiūr. § 654) ir tik paskui daryti identifikuojamos reakcijos.

Dihidrosulfito, sulfitų identifikavimas.

§ 646. Dihidrosulfitui ir sulfitams, bendrai, aptikti galima pasinaudoti §§ 618—624 reakcijomis.

*) Nuo hipochlorito pasidaro tamsios spalvos nuosėdos-MnO_2 aq.

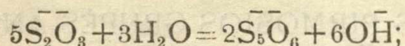
Pastaba.— Kai drauge su sulfitais esti dar sulfidų, o ypač tiosulfatų, tenka arba pavartoti §§ 620—622, reakcijos, arba atskirti sulfidai ir sulfitai (žiūr. §§ 612, 648, 650, 654).

Tiosulfatų identifikavimas.

§ 647. Tiosulfatams aptikti tenka pasinaudoti § 628 reakcija. Pažymėtina, kad esant gana dideliam tirpalo praskiedimui, 2-N acto rūgštis nepadaro čia palaidos sieros drumzlių ir neišskiria sieros 2-oksido-SO_2 dujų (skirtumas tarp sulfitų ir tiosulfatų).

Pastaba.— (i) Polisulfidai (Na_2S_2, $[NH_4]_2S_2$ ir kiti), rūgščių veikiami, taip pat išskiria palaidos sieros nuosėdas, todėl jie turi būti pašalinti, prieš atliekant tiosulfatui identifikuoti reakciją; šiam reikalui galima pavartoti cinko druskos (žiūr. § 612).

(ii) Jei drauge su tiosulfatu būtų ir arsenito, tai, parūgštinant tokį mišinį, atsiranda pentationato pagal tokią, antai, schemą:



$$5\overline{\overline{S_2O_3}}+3H_2O=2\overline{\overline{S_5O_6}}+6\overline{OH};$$

o pentationatas, rūgščių veikiamas, jau ne taip pigiai teišskiria palaidą sierą. Tiesa, sakytam parūgštintam mišiniui pabuvus aukštesnėj temperatūroj kurį laiką, vis delto pasidaro geltonų drumzlių — arseniko(III) sulfido bei palaidos sieros mišinio.

Sulfido bei polisulfido, sulfito, tiosulfato mišinio ištyrimas.

§ 648. Iš pradžių reikia pašalinti sulfidas bei polisulfidas. Tai atliekama, pagal § 612 nurodymus, t. y. nusodinant sulfidą cinko sulfido pavidalu.

Nuosėdos.— Cinko sulfidas bei polisulfidas.

Filtratas.— Sulfitas ir tiosulfatas.

Nuosėdos tiriamos pagal § 645 nurodymus.

Filtratas tiriamas tokiu būdu. Suleidžia filtratą su stroncio nitrato tirpalo pertekliumi ir mišinį laiko ilgesnį laiką (iki 12 val.). Jei atsirastų nuosėdų ($SrSO_3$), mišinį filtruoja. Nuosėdas perplauna ant filtro šaltu vandeniu, o

paskui veikia šalta 0,1-N druskos rūgštimi; stroncio sulfitas ištirpsta ir kartu su šiuo atsipalaiduoja sieros 2-oksido dalis dujų pavidalu; sulfitui patikrinti gautąjį druskos rūgšties ekstraktą suleidžia su $KJ.J_2$ tirpalu, pridėdami reagento lašais: esant sulfito, pranyksta čia $KJ.J_2$ tirpalo*) spalva, o kai jodo tirpalo bus pridėta daugiau (iki nežūstančios raudonai geltonos spalvos), atsiranda ir baltų drumzlių ($SrSO_4$). Tiosulfatui identifikuoti parūgština druskos rūgštimi atpalaiduotą nuo sulfito (stroncio nitrato poveikiu) skystimą; esant tiosulfato, atsipalaiduoja sieros drumzlių.

Pastaba.— Tiosulfato bei sulfido esant, sulfitas gali būti pažintas ir pagal § 622 nurodymus; reikia tik pavartoti reagento, t. y. gyvsidario(II) chlorido tirpalo perteklius ir, gerai suplakus visą mišinį, nufiltruoti pasidariusios nuosėdos, o filtratas užvirinti; sulfito esant, atsiranda baltų nuosėdų.

BENDRAS METODAS PIRMOSIOS GRUPĖS ANIONAMS BEI RŪGŠTIMS TIRTI.

§ 649. Pirmosios grupės kai kurių anionų bei rūgščių ištyrimas kartais yra gana pigu atlikti, jei tik būtų atsižvelgta į jų lakumą. Šiam reikalui galima pasinaudoti G. Karaoglanov'o vartojamu metodu**).

Mažoj kolbutėj (Fig. 16) suleidžia tiriamąjį neutralų ar šarmingą tirpalą su 2-N acto rūgštimi ir leidžia per mišinį indiferentines dujas (hidrogeną ar orą, gerai išvalytą nuo anglies 2-oksido). Dujos paskui pereina per mėgintuvėlių eilę, kuriuose esti reagentų: hidrocianidui-HCN — parūgštinto azoto rūgštimi sidabro nitrato tirpalo, dihidrosulfidui-H_2S — švino acetato tirpalo, sieros 2-oksidui-SO_2 — praskiesto jodo ir krakmolo mišinio, hidrohipochloritui-HClO — indigo tirpalo, anglies 2-oksidui-CO_2 — kalcio hidroksido tirpalo (kalkių vandens) ir t. t.

Sakytomis sąlygomis:

*) Dar geriau būtų pavartoti jodo ir krakmolo mišinys.

**) Ztschrft. f. analyt. Chem. 62, 217.

(i) lekia rūgštys: HCN, H_2S, H_2SO_3 (SO_2), HNO_2, HClO ir H_2CO_3 (CO_2);

(ii) tiosulfatai išskiria palaidos sieros nuosėdas ir sieros 2-oksido dujas tik tuomet, kai tirpalas esti koncentruotas;

(iii) $H_3[Fe(CN)_6]$, $H_4[Fe(CN)_6]$ susiskaido acto rūgšties tirpale ir išskiria palaidą hidrocianidą-HCN, tik ilgesniam laikui praslinkus;

(iv) kitos rūgštys, praktiškai imant, yra sakytomis sąlygomis nelakios.

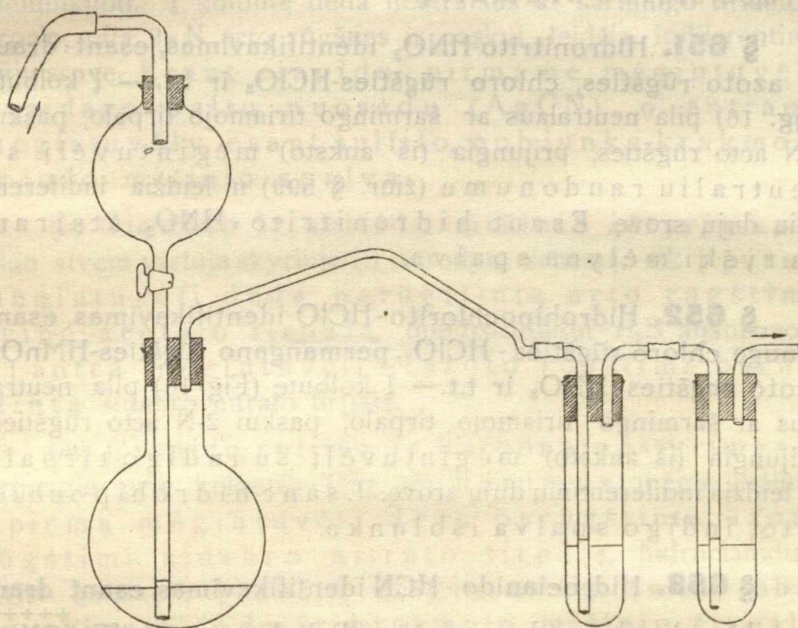


Fig. 16.

§ 650. Sulfido, sulfito ir tiosulfato mišinio ištyrimas.— (i) Sulfido pašalinimas ir identifikavimas. — Neutralų tirpalą suleidžia su cinko chlorido tirpalo pertekliumi ir filtruoja. Filtrate—sulfitas ir tiosulfatas, o nuosėdose — cinko sulfidas. Sulfidui identifikuoti nuosėdas perkelia į kolbutę (Fig. 16), suleidžia su 2-N acto rūgštimi, prijungia mėgintuvėlį su praskiestu švino acetato tirpalu ir praleidžia indiferentinių dujų srovę; sulfido esant, švino acetato tirpalas pajuosta.

(ii) Sulfito ir tiosulfato identifikavimas. — Atpalaiduotą nuo sulfido tirpalą (skyriaus (i) filtratą) praskiedžia vandeniu tiek, kad nuo 2-N acto jau nebepasidaro palaidos sieros nuosėdų. Tokį praskiestą tirpalą pila į kolbutę (Fig. 16), prijungia mėgintuvėlį su jodo ir krakmolo mišiniu ir paleidžia indiferentinių dujų srovę. Jodo ir krakmolo mišinio spalva pranyksta tik tuomet, kai tirpale (kolbutėj) buvo sulfito.

Tiosulfatui identifikuoti išpila iš kolbutės (Fig. 16) skaidraus skystimo dalį į mėgintuvėlį ir suleidžia su konc. sieros rūgštimi. Tiosulfato esant, atsiranda palaidos sieros drumzlių.

§ **651. Hidronitrito-HNO_2 identifikavimas, esant drauge azoto rūgšties, chloro rūgšties-$HClO_3$ ir t.t.** — Į kolbutę (Fig. 16) pila neutralaus ar šarmingo tiriamojo tirpalo, paskui 2-N acto rūgšties, prijungia (iš anksto) mėgintuvėlį su neutraliu raudonumu (žiūr. § 599) ir leidžia indiferentinių dujų srovę. Esant hidronitrito-HNO_2, atsiranda ryški mėlyna spalva.

§ **652. Hidrohipochlorito-$HClO$ identifikavimas, esant drauge chloro rūgšties-$HClO_3$, permangano rūgšties-$HMnO_4$, azoto rugšties-HNO_3 ir t.t.** — Į kolbutę (Fig. 16) pila neutralaus ar šarmingo tiriamojo tirpalo, paskui 2-N acto rūgšties, prijungia (iš anksto) mėgintuvėlį su indigo tirpalu ir leidžia indiferentinių dujų srovę. Esant hidrohipochlorito, indigo spalva išblunka.

§ **653. Hidrocianido-HCN identifikavimas, esant drauge chlorido, bromido, geležies(II) heksacianido-$[Fe(\overset{++++}{CN})_6]$, geležies(III) heksacianido-$[Fe(\overset{+++}{CN})_6]$ ir t.t.** — Į kolbutę (Fig. 16) pila neutralaus ar šarmingo tiriamojo tirpalo, paskui 2-N acto rūgšties, prijungia (iš anksto) mėgintuvėlį su parūgštintu azoto rūgštimi sidabro nitratu ir leidžia indiferentinių dujų srovę. Tik hidrocianido esant, atsiranda gana greitai baltų drumzlių ($AgCN$). Chloridas, bromidas, geležies(II) heksacianidas-$[Fe(\overset{++++}{CN})_6]$ ir geležies (III) heksacianidas $[Fe(\overset{+++}{CN})_6)$ tokiomis sąlygomis greitu laiku nuosėdų nepadaro.

§ 654. Įvairiųjų lakių rūgščių mišinio ištyrimas. — Esant įvairiųjų lakių rūgščių mišiniui, tenka prie kolbutės (Fig. 16) prijungti keletas mėgintuvėlių.

Pavyzdžiai.

(i) Cianido ir sulfito mišinio ištyrimas. — Prijungia prie kolbutės (Fig. 16) du mėgintuvėliu; pirmame (skaitant nuo kolbutės) mėgintuvėly turi būti parūgštintas sidabro nitrato tirpalas, hidrocianidui-HCN identifikuoti ir sulaikyti; o antrame mėgintuvėly turi būti jodo ir krakmolo mišinys, hidrosulfitui-H_2SO_3 identifikuoti. Į kolbutę deda neutralaus ar šarmingo tiriamojo tirpalo, pila 2-N acto rūgšties ir paskui leidžia indiferentinių dujų srovę. Esant cianido, pirmame mėgintuvėly pasidaro baltų nuosėdų (AgCN), o antrame mėgintuvėly, esant sulfito, nublunka krakmolo ir jodo mišinio spalva.

(ii) Cianido ir sulfido mišinio ištyrimas.— Šiuo atveju vartoja skyriuje (i) nurodytą schemą, tik į pirmą mėgintuvėlį deda parūgštintą acto rūgštimi, švino acetato tirpalą, dihidrosulfidui-H_2S absorbuoti, o į antrą mėgintuvėlį — azoto rūgštimi parūgštintą sidabro nitrato tirpalą.

(iii) Cianido, sulfito ir karbonato ištyrimas.— Prijungia prie kolbutės (Fig. 16) keturius mėgintuvėlius; į pirmą mėgintuvėlį deda parūgštintą azoto rūgštimi sidabro nitrato tirpalą, hidrocianidui-HCN sulaikyti; į antrą mėgintuvėlį deda labai praskiestą jodo ir krakmolo mišinio tirpalą, sieros 2-oksidui-SO_2 identifikuoti; į trečią mėgintuvėlį konc. jodo $KJ.J_2$ tirpalo, visam sieros 2-oksidui-SO_2 sulaikyti; į ketvirtąjį mėgintuvėlį deda kalcio (event. bario) hidroksido tirpalo, anglies 2-oksidui-CO_2 identifikuoti.

(iv) Cianido, sulfido, sulfito, tiosulfato ir karbonato mišinio ištyrimas.— Neutralų tiriamąjį tirpalą veikia cinko chlorido tirpalu. Į nuosėdas eina cianidas, sulfidas ir karbonatas, o tirpale lieka tiosulfatas ir sulfitas.

Nuosėdas tiria, prijungę prie kolbutės (Fig. 16) tris mėgintuvėlius: vieną su acto rūgštimi parūgštintu švino acetato tirpalu, hidrosulfidui sulaikyti; antrą — su parūgštintu azoto rūgštimi sidabro nitrato tirpalu, hidrocianidui sulaikyti; trečią — su kalcio (event. bario) hidroksido tirpalu, anglies 2 · oksidui · CO_2 sulaikyti.

Tirpalą (tiosulfatas ir tiosulfitas) tiria pagal § 650 nurodymus.

Pastaba.— §§ 641, 645, 648, 650, 653, 654 taikomi būdai sulfidui ir cianidui aptikti tam tikrais atvejais netinka: esant netirpaus sulfido, tenka vartoti § 613 reakcijos; o esant $Hg(CN)_2$, $AgCN$, tenka pirmiau sulydyti su soda ir lydinys ekstraguoti vandeniu.

ANTROJI RŪGŠČIŲ BEI ANIONŲ GRUPĖ — ARSENATAS - $\overset{\equiv}{AsO_4}$, ARSENITAS - $\overline{AsO_2}$, BORATAS - $\overline{BO_2}$ $\left(\overset{=}{B_4O_7}\right)$ BEI BORO RŪGŠTIS, CHROMATAS - $\overset{=}{CrO_4}$ $\left(\overset{=}{Cr_2O_7}\right)$, FLUORIDAS - $\overline{F}$, FOSFATAS - $\overset{\equiv}{PO_4}$, OKSALATAS - $\overset{=}{C_2O_4}$, SILICIO HEKSAFLUORIDAS - $\overset{=}{[SiF_6]}$, SILICIO RŪGŠTIS - $SiO_2.aq.$, SULFATAS - $\overset{=}{SO_4}$, TARTRATAS - $\overset{=}{C_4O_6}$.

ARSENIKO RŪGŠTIS - H_3AsO_4, ARSENATAI*).

§ 655. Bespalviai kristalai – $2H_3AsO_4.H_2O$; labai gerai tirpsta vandeny. Be to, žinomos yra: meta-arseniko rūgštis - $HAsO_3$ (balti kristalai), piro-arseniko rūgštis - $H_4P_2O_7$ (bespalviai kristalai); ir meta-arseniko, ir piro-arseniko rūgštis reaguoja vandeniniame tirpale taip pat, kaip ir orto-arseniko rūgštis - H_3AsO_4.

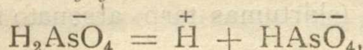
*) Arseniko rūgšties bei arsenatų reakcijų dalis jau išnagrinėta §§ 154—159.

H_3AsO_4 yra trihidrinė rūgštis, tačiau ji disociuojasi, sulyginant, ne labai blogai tik pirmojoj stadijoj*):



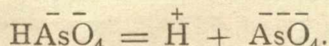
$$H_3AsO_4 = \overset{+}{H} + H_2As\bar{O}_4,$$

o antrojoj stadijoj:



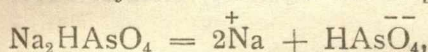
$$H_2As\bar{O}_4 = \overset{+}{H} + HAs\bar{\bar{O}}_4,$$

menkai; bet ypač menkai vyksta disociacija trečioj stadijoj:

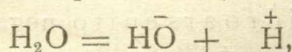


$$HAs\bar{\bar{O}}_4 = \overset{+}{H} + As\bar{\bar{\bar{O}}}_4.$$

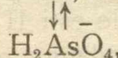
Ryšiumi su tuo tokios, antai, druskos, kaip Na_2HAsO_4, K_2HAsO_4 jau hidrolizuojasi vandeniniame tirpale:



$$Na_2HAsO_4 = 2\overset{+}{Na} + HAs\bar{\bar{O}}_4,$$



$$H_2O = H\bar{O} + \overset{+}{H},$$

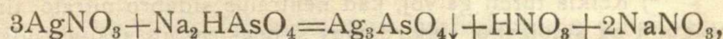


$$\downarrow\uparrow \quad H_2As\bar{O}_4,$$

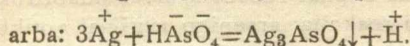
ir rodo šarmingą reakciją.

§ 656. Tirpingumas. — Šarmingųjų metalų arsenatai ir kai kurios kompleksinės arseniko rūgšties druskos tirpsta vandeny; o šiaip arsenatų daugelis menkai tetirpsta vandeny, bet ištirpsta rūgštyse.

§ 657. Reakcija su sidabro nitratu. — Sidabro nitratas išskiria iš neutralių arseniko tirpalų raudonai rusvas nuosėdas:



$$3AgNO_3 + Na_2HAsO_4 = Ag_3AsO_4\downarrow + HNO_3 + 2NaNO_3,$$



arba: $3\overset{+}{Ag} + HAs\bar{\bar{O}}_4 = Ag_3AsO_4\downarrow + \overset{+}{H}$.

Reakcijos atlikimas. — (i) Suleidžia truputį parūgštintą azoto rūgštimi arsenato tirpalą su sidabro nitrato tirpalu ir visa gerai suplaka; dabar ant mišinio atsargiai užpila pra-

*) $$\frac{[\overset{+}{H}]\cdot[H_2As\bar{O}_4]}{[H_3AsO_4]} = \text{const.} = 5.10^{-3},$$

taigi, šiuo atveju H_3AsO_4 yra vidutinio stiprumo rūgštis (žiūr. § 14).

skiesto amoniako. Amoniako ir sakyto mišinio susidūrimo zonoj atsiranda rusva spalva*).

(ii) Ant magnio amonio arsenato nuosėdų (žiūr. § 154) užpila silpnai parūgštinto acto rūgštimi sidabro nitrato tirpalo 1 cm^3.; nuosėdos ($Mg[NH_4]AsO_4.6H_2O$) įgauna tamsiai raudoną spalvą (Ag_3AsO_4) (skirtumas tarp arsenato ir fosfato).

Nuosėdų savybės. — Ištirpsta amoniake ir azoto rūgšty.

HIDROARSENITAS - H_3AsO_3, ARSENITAI**).

§ 658. Palaido hidroarsenito negauta. Vandeniniame hidroarsenito tirpale esti $\overset{+}{H}$, $\overset{-}{AsO_2}$ ir $H_2\overset{-}{AsO_3}$ jonų, tačiau šių jonų gali būti tik nedaug, nes hidroarsenitas yra labai silpna rūgštis***). Šios rūgšties tirpios druskos, vandens veikiamos, ryškiai hidrolizuojasi; taigi, tokios, antai, druskos, kaip $NaAsO_2$, $KAsO_2$ jau rodo šarmingą reakciją.

§ 659. Tirpingumas. — Arsenitai, sulyginant su arsenatais, geriau, bendrai imant, tirpsta vandeny. Pati rūgštis arba jos anhidridas - As_2O_3 nelabai gerai tetirpsta vandeny****), bet gerai ištirpsta druskos rūgšty, šarmuose, amoniake*****).

*) Reikia turėti galvoj, kad neutralus sidabro nitrato tirpalas gali reaguoti su amoniaku, išskirdamas silpnai rusvos spalvos sidabro oksidą-Ag_2O. Todel esant reikalo atlikti reakciją arseniko rūgščiai aptikti, patartina, atsiradus kalbamajai rusvai zonai, sumaišyti amoniako ir dirbamojo tirpalo sluoksniai, pridėti dar azoto rūgšties, jei mišinys nebūtų skaidrus, o paskui vėl paveikti amoniaku. Jei, taip manipuliuojant, rusva zona vis delto atsiranda, tai rodo arsenato esant.

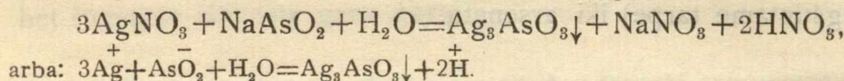
**) Hidroarsenito bei arsenitų reakcijų dalis jau išnagrinėta §§ 149—153 ir §§ 157—159.

***) Jos disociacijos konstanta yra 6.10^{-10}.

****) Vandens 100 cm.^{3} arseniko(III) oksido ištirpsta 0°C 1,2 gr., 25°C 2 gr. ir 100°C arti 8 gr.

*****) $As_2O_3 + 2NaOH = 2NaAsO_2 + H_2O$.

§ 660. Reakcija su sidabro nitratu.— Išskiria iš neutralių tirpalų geltonas nuosėdas; taip, antai:



$$3AgNO_3+NaAsO_2+H_2O=Ag_3AsO_3\downarrow+NaNO_3+2HNO_3,$$

arba: $3\overset{+}{Ag}+\overset{-}{AsO_2}+H_2O=Ag_3AsO_3\downarrow+2\overset{+}{H}$.

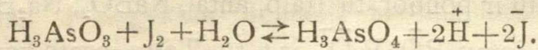
Reakcija čia nevyksta iki galo: pasidariusi palaida rūgštis vėl tirpina sidabro arsenito nuosėdas.

Reakcijos atlikimas.— Arsenito tirpalą sumaišo su sidabro nitratu ir ant mišinio atsargiai pila (lašais) amoniako. Amoniako ir mišinio sluoksnių susidūrimo zonoj atsiranda geltona spalva.

Nuosėdų savybės. — Tirpsta amoniake ir azoto rūgšty.

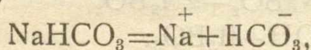
Pastaba.— Amoniakalinis sakytų nuosėdų tirpalas, virinamas ilgesnį laiką (vis pridedant naujų amoniako porcijų), išskiria metalinį sidabrą; kartu su šiuo arsenitas pavirsta arsenatu.

§ 661. Jodo tirpalo kalio jodide ($KJ.J_2$) veikimas. — Oksiduoja arsenitus iki arsenatų; tuomet pranyksta jodo spalva.



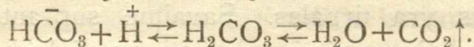
$$H_3AsO_3+J_2+H_2O\rightleftarrows H_3AsO_4+2\overset{+}{H}+2\overset{-}{J}.$$

Reakcija, tačiau, esant hidrogeno jonų - $\overset{+}{H}$, eina čia apatinio iešmelio kryptimi. Kad ji eitų viršutinio iešmelio kryptimi, reikalinga sumažinti hidrogeno jonų koncentraciją - $[\overset{+}{H}]$; tai galima atlikti, pridedant natrio hidrokarbonato, nes tuomet:



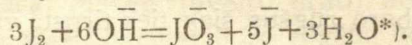
$$NaHCO_3=\overset{+}{Na}+\overset{-}{HCO_3},$$

o hidrokarbonato jonai - $\overset{-}{HCO_3}$ asociuosis su hidrogeno jonais - $\overset{+}{H}$:



$$\overset{-}{HCO_3}+\overset{+}{H}\rightleftarrows H_2CO_3\rightleftarrows H_2O+CO_2\uparrow.$$

Pastaba. — Dar veikiau galima būtų panaikinti hidrogeno jonai - $\overset{+}{H}$, jei būtų pridėta sodos, šarmų, amoniako, bet tąsyk jodo spalva gali pranykti ir nėsant arsenito; reakcija tokiais atvejais vyksta, sakysime, taip:



$$3J_2+6\overset{-}{OH}=\overset{-}{JO_3}+5\overset{-}{J}+3H_2O^{*)}.$$

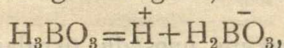
*) Hidroksilo jonų - $\overset{-}{OH}$ patiekia čia šarmai (KOH, NaOH), amonio hidroksidas - $[NH_4]OH$ ir, be to, soda - Na_2CO_3 (einant hidrolizio reakcija: $Na_2CO_3+H_2O=NaOH+NaHCO_3$).

§ 662. Oksidatorių veikimas.— $KMnO_4$, konc. HNO_3 ir kiti oksidatoriai veikiai oksiduoja arsenitus (parūgštintame tarpe) iki arsenatų.

BORO RŪGŠTIS - H_3BO_3, BORATAI.

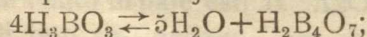
§ 663. (i) Boro rūgštis - H_3BO_3 yra viena nedaugelio neorganinių rūgščių, kuri pigu gauti kristalų pavidalu ir tai labai gryna. Boro rūgšties kristalai — bespalvės perlo blizgėjimo plokštelės.

(ii) Boro rūgštis yra labai silpna rūgštis, net silpnesnė, kaip anglies rūgštis; vadinasi, jos elektrolitinė disociacija:



$$H_3BO_3 = \overset{+}{H} + H_2\overset{-}{BO_3},$$

tik labai menkai tevyksta*). Daugiau koncentruotuose tirpaluose ji esti pusiausviroj su tetraboro rūgštimi:

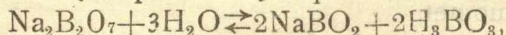


$$4H_3BO_3 \rightleftarrows 5H_2O + H_2B_4O_7;$$

juo didesnė koncentracija, juo daugiau pusiausvira nukrypsta viršutinio iešmelio linkme.

(iii) Boratų ir poliboratų (taip, antai, $NaBO_2$, $Na_2B_4O_7$ ir t.t.) tirpaluose esti jonų: $\overset{-}{BO_2}$,$\overset{--}{B_4O_7}$ ir t. t. Tetraborato jonai - $\overset{--}{B_4O_7}$ esti pusiausviroj su borato jonais $\overset{-}{BO_2}$; juo didesnė kontracija, juo daugiau pusiausviroj esti poliborato jonų.

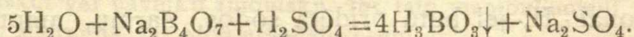
(iv) Boratų ir poliboratų tirpalai rodo šarmingą reakciją:



$$Na_2B_2O_7 + 3H_2O \rightleftarrows 2NaBO_2 + 2H_3BO_3,$$

ir toliau: $NaBO_2 + 2H_2O \rightleftarrows NaOH + H_3BO_3$;

reakcijos čia vyksta viršutinio iešmelio kryptimi juo geriau, juo daugiau praskiestas yra tirpalas. Savaime suprantama, kad rūgšties poveikiu visai pigiai pasidaro palaida boro rūgštis; taip, antai:



$$5H_2O + Na_2B_4O_7 + H_2SO_4 = 4H_3BO_3\downarrow + Na_2SO_4.$$

§ 664. Tirpingumas.— Šarmingųjų metalų boratai bei poliboratai ir pati boro rūgštis šiek tiek tirpsta vandeny**),

---

*) Disociacijos konstanta yra 6.10^{-10}.

**) Taip, antai, vandens 100 cm.³ 0°C boro rūgšties ištirpsta 2,6 gr., o karštam vandeny daug geriau.

ypač karštame. Kitų metalų boratai tirpsta vandeny blogiau, bet rūgštyse ištirpsta gana gerai.

§ 665. Kaitros veikimas.— (i) Aukštesnėj temperatūroj boro rūgštis - H_3BO_3 duodasi dehidratuojama ir pavirsta HBO_2, $H_2B_4O_7$, B_2O_3, bet kartu su šiuo ji dalinai išlekia. *Ji lekia ir tuomet, kai garinami jos vandeniniai tirpalai;* taip, antai, pakartotinai garinant boratų tirpalus drauge su druskos rūgštimi, galima visai pašalinti boro rūgštis.

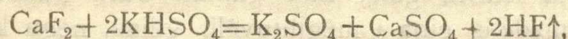
(ii) Poliboratai, sakysime, boraksas - $Na_2B_4O_7.10H_2O$, kaitinami, pameta kristalizacinį vandenį ir susilydo; tokiu pavidalu būdami jie gali tirpinti metalų oksidus (žiūr. § 63).

§ 666. Boro rūgšties liepsnos nudažymas.— (i) Palaida *boro rūgštis*, įvesta į degyklos liepsną, *nudažo ją žalia spalva.*

(ii) Boratai daro tokį pat liepsnos nudažymą, jei jie būtų sulydyti ant platinos vielos, suvilgyti konc. sieros rūgšties lašu ir vėl įvesti į degyklos liepsnos apatinę dalį. *Šarmingi metalai* šaltesniojoj liepsnoj yra mažiau lakūs ir todel *neužstos čia boro rūgšties spalvos.*

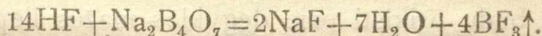
Pastaba.— Jei tiriamojoj substancijoj būtų dar ir silicio rūgšties, reikia ji smulkiai sutrinti su kalcio fluorido - CaF_2 1 dalimi ir kalio hidrosulfato - $KHSO_4$ 4 dalimis, visa masė suvilgyti vandens 1 lašu ir įvesti į liepsnos apatinę dalį *).

Reakcijoj:



$$CaF_2 + 2KHSO_4 = K_2SO_4 + CaSO_4 + 2HF\uparrow,$$

išsiskyręs hidrofluoridas - HF veikia boratus:

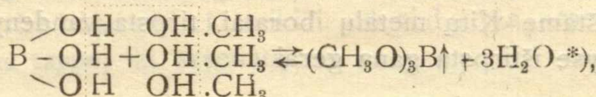


$$14HF + Na_2B_4O_7 = 2NaF + 7H_2O + 4BF_3\uparrow.$$

Pasidaręs čia boro fluoridas - BF_3 gana *ryškiai, nors ir laikinai, nudažo liepsną žalia spalva.*

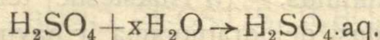
§ 667. Metilo (event. etilo) borato reakcija.— Konc. sieros rūgšties poveikiu boro rūgštis dedasi į reakciją su metilo (event. etilo) alkoholiu:

*) Įvedus dirbamąjį mišinį ant platinos vielos į karštesnę liepsnos dalį, šarmingieji bei žemės šarmingieji metalai suteiktų liepsnai atatinkamą spalvą.



$$B(OH)_3 + 3\,OH.CH_3 \rightleftarrows (CH_3O)_3B\uparrow + 3H_2O\ ^{*)},$$

ir toliau:



$$H_2SO_4 + xH_2O \rightarrow H_2SO_4.aq.$$

Pasidaręs čia lakus metilo (event. etilo) boratas nudažo degyklos liepsną žalia spalva.

Reakcijos atlikimas. — I. Variantas. — Tiriamąjį tirpalą pašarmina natrio hidroksidu, garina sausai ir likusią sausą substanciją smulkiai sutrina, apipila metilo (event. etilo) alkoholio 5 cm.[3], gerai sumaišo ir paskui visa suleidžia su 5—10 lašais konc. sieros rūgšties; dabar visą dirbamąjį mišinį švelniai šildo iki virimo temperatūros, paskui atsargiai priartina iš viršaus degyklos liepsną; esant borato, liepsnos kraštas bus pasidariusių metilo (event etilo) borato garų nudažytas žalia spalva.

Pastaba.— Varis ir baris, kurie šiaip galėtų nudažyti liepsną žalia spalva, neužstos čia boro spalvos.

II. Variantas.— Tiriamąjį skystimą pašarmina natrio hidroksidu ir išgarina sausai; liekanas apipila konc. sieros rūgšties 1 cm.[3], mišinį aušina ir paskui suleidžia su metilo alkoholiu 2 cm.[3]. Dabar visą dirbamąjį mišinį perkelia į mėgintuvėlį, kurį užkemša kamščiu su 2 vamzdeliais. Vienas vamzdelis siekia mėgintuvėlio dugną ir turi gana ilgą ir tinkamai išlenktą išorinį galą, kad galima būtų paimt į burną. Antras vamzdelis eina į mėgintuvėlį, giliau, negu kamštis, ir turi išorinį galą ištrauktą kapiliaru ir kiek sulenktą, kad galima būtų patogiu būdu prikišti prie degyklos mažos liepsnos; kalbamas kapiliaras turi būti ne trumpesnis, kaip 3 cm. ir ne platesnis, kaip 0,5 mm. Pučiant**) dabar pro platesnį vamzdelį į dirbamąjį mišinį (tiriamoji substancija + konc. sieros rūgštis + metilo alkoholis) ir prikišus kapiliarą prie degyklos mažos

*) Konc. sieros rūgštis prijungia vandenį ir tokiu būdu įgalina čia reakciją vykti tik viršutinio iešmelio kryptimi; be tokio konc. sieros rūgšties veikimo vanduo hidrolizintų metilo (event. etilo) boratą ir tuomet vėl pasidarytų boro rūgšties.

**) Galima pavartoti ir guminės dumplės.

liepsnos*), atsiranda liepsnos žalias nudažymas, jei tik originalioj substancijoj tikrai buvo borato, arba boro rūgšties.

Reakcijos jautrumas.—Dar 0,2 mgr. boro rūgšties duoda ryškių nurodymų.

Pastaba.— Varis ir baris čia visai nekliudys.

§ **668.** **Reakcija su kurkumo dažais.** — Kurkumo dažai, rūgštaus boratų tirpalo veikiami, pakeičia savo spalvą į raudonai rusvą.

Reakcijos atlikimas. — I. Variantas. — Ant kurkumo popierėlio deda keletą lašų druskos rūgštimi parūgštinto borato tirpalo ir džiovina popierėlį. Esant boro rūgšties, popierėlis, džiovinamas, nusidažo rusvai raudona spalva; ypač ryški yra ši spalva tuo momentu, kai popierėlis išdžiūsta. Jei toksai popierėlis būtų paskui suvilgytas praskiestais natrio šarmais, atsiranda spalva nuo pilkai mėlynos iki mėlynai juodos.

Jautrumas.— Dar 0,1 mgr. boro rūgšties vandens 1 $cm.^3$ duoda ryškių nurodymų; molibdeno, titano, cirkonio rūgštys kenkia čia reakcijai: ir nėsant boro rūgšties, atsiranda rusva spalva.

II. Variantas. — Tiriamąjį tirpalą (3 $cm.^3$) parūgština konc. druskos rūgštimi (8 $cm.^3$), paskui suleidžia su 5—8 $cm.^3$ etilo alkoholio**), laiko keletą minučių, kad nusistotų nuosėdos, ir skystimą dekantuoja į kitą mėgintuvėlį; pagaliau į gautąjį skystimą deda du lašu kurkumo alkoholinio tirpalo. Oranžinė ar raudona spalva rodys boro rūgšties esant.

Jautrumas. — Dar 0,7—0,8 mgr. boro rūgšties duoda ryškių nurodymų, jei tik nebūtų molibdeno, titano, cirkonio rūgščių.

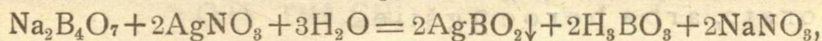
Pastaba.— Chloratai, nitritai, chromatai pakeičia kurkumo spalvą; jodidai, oro oksigeno veikiami, gali išskirt jodą-J_2, kuris užteršia kurkumo spalvą.

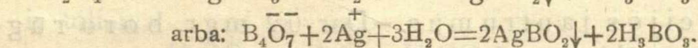
---

*) Dar geriau būtų įkišti kapiliaro galą į esančią degykloje apatinę skylutę (orui prileisti).

**) Pasidariusios nuo druskos rūgšties boro rūgšties nuosėdos gerai ištirpsta alkoholy.

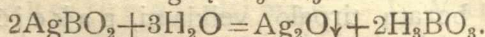
§ 669. Sidabro nitrato veikimas.— Išskiria iš n e l a b a i p r a s k i e s t ų šaltų tirpalų b a l t a s n u o s ė d a s:


$$Na_2B_4O_7 + 2AgNO_3 + 3H_2O = 2AgBO_2\downarrow + 2H_3BO_3 + 2NaNO_3,$$

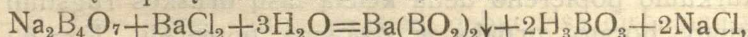

arba: $\overset{--}{B_4O_7} + 2\overset{+}{Ag} + 3H_2O = 2AgBO_2\downarrow + 2H_3BO_3.$

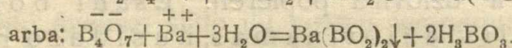
N u o s ė d ų s a v y b ė s.— (i) Ištirpsta azoto rūgšty bei amoniake.

(ii) Atpalaiduoja virimo temperatūroj rusvą sidabro oksidą-Ag_2O ir boro rūgštį-H_3BO_3:


$$2AgBO_2 + 3H_2O = Ag_2O\downarrow + 2H_3BO_3.$$

§ 670. Bario chlorido veikimas.— Išskiria iš n e l a b a i p r a s k i e s t ų tirpalų b a l t a s amorfės nuosėdas:


$$Na_2B_4O_7 + BaCl_2 + 3H_2O = Ba(BO_2)_2\downarrow + 2H_3BO_3 + 2NaCl,$$


arba: $\overset{--}{B_4O_7} + \overset{++}{Ba} + 3H_2O = Ba(BO_2)_2\downarrow + 2H_3BO_3.$

CHROMO RŪGŠTIS, CHROMATAI.

§ 671. C h r o m o r ū g š t i e s b e i c h r o m a t ų savybės ir reakcijos išnagrinėtos §§ 363—374 ir §§ 434, 444, 455 ir 456.

HIDROFLUORIDAS-$HF(H_2F_2)$, FLUORIDAI.

§ 672. (i) H i d r o f l u o r i d a s — b e s p a l v i s s k y s t i m a s — verda 19,5°C ir ore rūksta. Ir skystas hidrofluoridas, ir jo garai puikiai tirpsta vandeny.

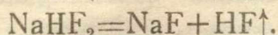
(ii) Vandeniniai hidrofluorido tirpalai, virinami ilgesnį laiką, pasiekia galų gale 35% koncentracijos ir tuomet visas tirpalas verda pastovioj 120°C temperatūroj, lyg jis būtų gryna substancija (žiūr. § 75).

(iii) H i d r o f l u o r i d a s yra gana s t i p r i r ū g š t i s, kuri, ištirpusi vandeny, n e b l o g a i d i s o c i u o j a s i į jonus $\overset{+}{H}$ ir $\overset{-}{F}$; be to, čia esti $\overset{-}{HF_2}$ jonų. Pažymėtina, kad fluorido jonai-$\overset{-}{F}$ d a ž n a i d e d a s i į p a s t o v i u s k o m p l e k s i n i u s jonus, kaip, antai: silicio heksafluorido jonas-$\overset{--}{[SiF_6]}$, boro tetrafluorido jonas-$\overset{-}{[BF_4]}$ ir t. t., taip pat ir metalų fluoridai (o y p a č AlF_3, FeF_3) dedasi su fluorido jonais-$\overset{-}{F}$ į kompleksus.

(iv) H i d r o f l u o r i d o g a r a i i r k o n c. v a n d e n i n i a i t i r p a l a i y r a n e p a p r a s t a i g a i l ū s; jie v e i k i a n e t i r v i s a i s v e i k ą ž m o g a u s o d ą.

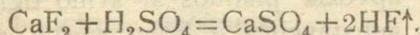
§ 673. Tirpingumas.— Metalų fluoridai tirpingumo atžvilgiu yra nepanašūs į kitus haloididus (chloridus, bromidus, jodidus): sidabro fluoridas neblogai tirpsta vandeny, tuo tarpu trečiosios ir ketvirtosios analitinės grupės metalų fluoridai gana menkai tetirpsta; ypač menkas yra kalcio fluorido - CaF_2 tirpingumas (žiūr. § 428).

§ 674. Kaitros veikimas.— Metalų hidrofluoridai (KHF_2, $NaHF_2$), kaitinami, atpalaiduoja hidrofluoridą, taip, antai:



$$NaHF_2 = NaF + HF\uparrow.$$

§ 675. Rūgščių veikimas. — (i) Fluoridai, garinami drauge su konc. sieros rūgštimi, duodasi, bendrai imant *), suskaidomi:



$$CaF_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2HF\uparrow.$$

(ii) Konc. azoto rūgštis virimo temperatūroj šiek tiek veikia netirpius fluoridus; amonio nitratas, o ypač naujai nusodintas ir paskui pakaitintas silicio 2-oksidas pagreitina fluoridų susiskaidymą. Tai pigu matyti iš žemiau duodamų pavyzdžių**), kur buvo tiriamas naujai nusodintas, išdžiovintas ir paskui vieną kartą sausai garintas drauge su konc. azoto rūgšties 5 $cm.^3$ kalcio fluoridas - CaF_2.

a) Vieną kartą sausai garinant kalcio fluorido 195 gr. drauge su konc. azoto rūgštimi, lieka netirpstančio prask. azoto rūgšty kalcio fluorido 138 mgr.; garinant drauge su konc. azoto rūgštimi antrą kartą — lieka 84 mgr., o trečią kartą — 29 mgr.

b) Vieną kartą sausai garinant kalcio fluorido 195 mgr. drauge su konc. azoto rūgštimi ir su amonio nitrato (2 gr.) lieka netirpstančio prask. azoto rūgšty kalcio fluorido 57 mgr.; garinant gautas liekanas antrą kartą drauge su konc. azoto rūgštimi išsilaiko kalcio fluorido, netirpstančio prask. azoto rūgšty, tik 10 mgr., o išgarinus liekanas drauge su konc. azoto rūgštimi dar kartą, visa pavirsta tirpia prask. azoto rūgšty substancija***).

c) Vieną kartą sausai išgarinus kalcio fluorido 975 mgr. drauge su konc. azoto rūgštimi ir silicio 2-oksido 1 gr. ir liekanas pasku[1]

---

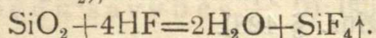
*) Išimtį sudaro, sakysime, sausas aliuminio fluoridas ir kai kurie naturalūs fluoridai.

**) Pagal Arthur A. Noyes ir William C. Bray.

***) HF išeina garais.

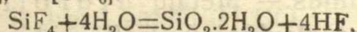
pakaitinus 1 valandą iki 120° C, fluoridas pavirsta tirpia prask. azoto rūgšty substancija*).

§ 676. Hidrofluorido - HF kandamoji reakcija.— I. Variantas. — Hidrofluoridas veikia stiklą (sakysime, $Na_2O.CaO.6SiO_2$), išskirdamas lakaus silicio 4 - fluorido - SiF_4:

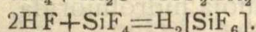


$$SiO_2+4HF=2H_2O+SiF_4\uparrow.$$

Pastaba.— Drauge su šiuo atsiranda $SiO_2.aq.$ ir $H_2[SiF_6]$, o paskui ir $Na_2[SiF_6]$, $Ca[SiF_6]$:



$$SiF_4+4H_2O=SiO_2.2H_2O+4HF,$$



$$2HF+SiF_4=H_2[SiF_6].$$

Reakcijos atlikimas.— (i) Aptraukia išgaubtą laikrodžių stiklo paviršių parafino sluoksniu ir padaro keletą brūkšnelių taip, kad stiklo paviršius būtų tam tikrose vietose atpalaiduotas nuo parafino sluoksnio, bet nebūtų įbrėžtas. Šiuo stiklu glaudžiai apvožia platinos ar švino tiglį, kuriame yra sausos tiriamosios substancijos ir konc. sieros rūgšties mišinio. Dabar ant išorinio stiklo paviršiaus (įgaubto) deda kiek šalto vandens ar ledo ir atsargiai šildo tiglį, vis nupildami nuo stiklo atšilusį vandenį ir pridėdami jo vietoj naujas porcijas šalto vandens ar ledo; tai daro parafinui palaikyti visą laiką kietam. Kuriam laikui praslinkus (30 min. ar dar daugiau), nuima laikrodžių stiklą nuo tiglio, truputį šildo ir paskui nubraukia skarele parafino sluoksnį. Jei tiriamoj substancijoj buvo fluoridų, galima pastebėti ant stiklo paviršiaus žymės tose vietose, kur parafino sluoksnis buvo prieš reakciją vykdant pašalintas.

Stiklo plokštelei (vadinasi ir parafinui) aušinti galima pasinaudoti Fig. 17 schema, iš kurios matyti, kad ant stiklo plokštelės padėta Erlenmeyer'io kolba, o tarp stiklo plokštelės ir kolbos užpilta kiek vandens, geresniam kontaktui atsiekti. Galima čia apsieiti ir be stiklo plokštelės; šiuo atveju aptraukia kolbos dugną parafino sluoksniu, stato ją ant tiglio su dirbamuoju mišiniu ir šildo tiglį; tačiau tai galima padaryti tik tuomet, jei kolbos dugno stiklas tikrai niekur nėra įbrėžtas.

Pastaba.— (i) Jei tiriamoj substancijoj buvo silicio rūgšties, silikatų, ankščiau sakytoji reakcija gali nepasisekti**); taip pat čia kenkia ir boratai***).

*) Pasidaro SiF_4, kuris išeina garais.

**) Pasidaro SiF_4, kuris jau mažiau teveikia stiklą.

***) Pasidaro lakus BF_4, kuris jau neveikia stiklo.

(ii) Fluoridai, kurie nesiduoda konc. sieros rūgšties veikiami, gali būti paversti tirpiais fluoridais, jei būtų lydomi drauge su natrio ar kalio šarmais nikelio ar sidabro tigly. Gautas lydinys tenka tuomet veikti vandeniu ir paskui acto rūgštimi, atsargiai šildant visą mišinį, anglies 2-oksidui-CO_2 pašalinti; po to mišinys tenka suleisti su kalcio chloridu (dar geriau tiktų čia kalcio acetatas), ir paskui filtruoti. Taip paruoštos nuosėdos išdžiovinamos ir suvartojamos hidrofluorido kandamajai reakcijai, kuri atliekama vienu čia aprašytų būdų.

II. Variantas.— Suleidžia mėgintuvėly sausos tiriamos substancijos porciją su 25% sieros rūgšties pora cm.[3] ir visą mišinį užpila mineraliniu aliejumi (skystu parafinu), kad susidarytų mišinio paviršiuj 1—2 mm. sluoksnis. Taip užtaisytas mėgintuvėlis laikomas porą valandų 80°—90°C temperatūroj. Fluorido*) esant, rūgšties ir aliejaus susidūrimo zonoj atsiranda stiklo paviršiuje išgraužtas žiedas.

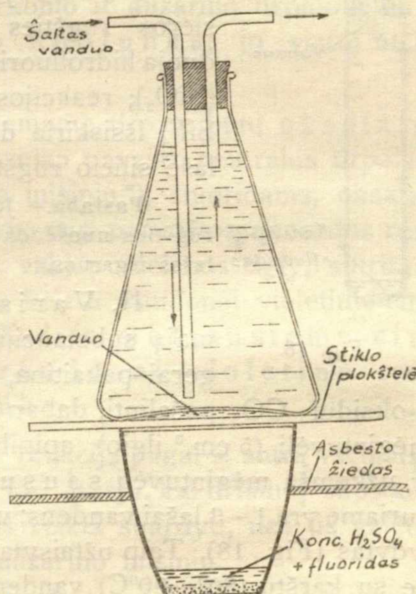


Fig. 17.

III. Variantas.— Sumaišo tiriamąją substanciją su susmulkintu smėliu, mišinį beria į sausą mėgintuvėlį ir paskui pila 2—3 cm.[3] konc. sieros rūgšties. Dabar visą šildo kurį laiką iki 90° C. Fluorido esant**), stiklo paviršius pasikeičia tiek, kad suplakant tokiam mėgintuvėly konc. sieros rūgštį, gaunama ant stiklo paviršiaus atskirų rūgšties lašelių, lyg tai būtų vandens lašeliai ant riebalų sutepto paviršiaus.

§ 677. Silicio 4-fluorido-SiF_4 reakcija.— I. Variantas.— Sumaišo tiriamąją substanciją su susmulkintu smėliu,

*) Fluoridai, kurie nesiduoda konc. sieros rūgšties veikiami, turi būti pirmiau sulydyti su natrio ar kalio šarmais.

**) Ir čia fluoridai, kurie nesiduoda konc. sieros rūgšties veikiami, turi būti pirmiau sulydyti su natrio ar kalio šarmais.

mišinį gerai pakaitina, drėgnumui ir event. anglies 2-oksidui - CO_2 pašalinti, paskui sumaišo visai s a u s a m e platinos ar švino tigly su koncentruotos sieros rūgšties 1 cm.[3]; dabar tiglį apvožia stiklu, kurio apatiniam paviršiuje uždėtas vandens lašas, ir visa laiko 60⁰—80⁰C. F l u o r i d o e s a n t, vandens l a š a s s u s i d r u m s č i a, pasidarant amorfių silicio rūgšties nuosėdų.

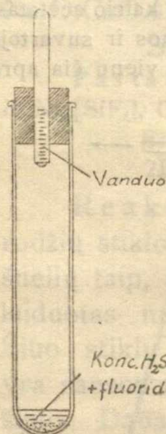


Fig. 18.

R e a k c i j o s m e c h a n i z m a s.— Konc. sieros rūgšties poveikiu iš pradžių atsipalaiduoja hidrofluorido - HF, kuris paskui veikia smėlį (SiO_2); reakcijos produktas — silicio 4-fluoridas - SiF_4 išsiskiria dujų pavidalu ir padaro vandens laše silicio rūgšties - SiO_2.aq. nuosėdų.

Pastaba.— Jei fluorido būtų labai maža, tai silicio rūgšties nuosėdos galima geriau pamatyti, kai vandens lašas išgaruos.

II. V a r i a n t a s. — Sumaišo sausą tiriamąją substanciją su susmulkintu smėliu, mišinį gerai pakaitina, drėgnumui ir event. anglies 2-oksidui - CO_2 pašalinti; dabar deda šio mišinio į mažą s a u s ą mėgintuvėlį (5 cm.[3] ilgio), apipila konc. sieros rūgšties 1—2 cm.[3] ir užkemša mėgintuvėlį s a u s u guminiu kamščiu su vamzdeliu, kuriame yra 1—3 lašai vandens; vamzdelio viršutinis galas yra užlydytas (Fig. 18). Taip užtaisytas mėgintuvėlis įstatomas į stiklinę su karštu (80⁰—90⁰C) vandeniu ir laikomas tenai iki 30 minučių. E s a n t f l u o r i d o, a t s i r a n d a silicio rūgšties - SiO_2.aq. amorfių n u o s ė d ų.

III. V a r i a n t a s. — Einant anksčiau sakytu būdu paruoštasai s a u s a s fluorido*) ir smėlio mišinys dedamas į visai s a u s ą švino lėkštelę (1 cm. diametro ir 1 cm. aukštumo), užpilamas koncentruotos sieros rūgšties keletu lašų; dabar lėkštelė apvožiama švino plokštele su maža skylute, ant kurios padėta suvilgytas juodos spalvos filtruojamojo popierio gabalėlis, apdengtas dar suvilgytu paprastu filtruojamuoju popierėliu. Taip užtaisyta švino lėkštelė laikoma ant vandens pirties 10—15 min. E s a n t f l u o r i d o, ant juodo popierėlio a t s i r a n d a b a l t a d ė m ė — SiO_2.aq.

*) Atliekant silicio 4-fluorido - SiF_4 reakciją, reikia turėti galvoj, kad anglies 2-oksidas - CO_2 būtų čia kenksmingas, todel jis turi būti pašalintas pagal § 676 pastabą (ii).

§ 678. Reakcija su alizarinu ir cirkonio druskomis.— Fluoridai rūgščiame tarpe suardo cirkonio ir alizarino sudarytus raudonai violetinius junginius: susidaro hidro-cirkonio heksafluorido - $H_2[ZrF_6]$ ir palaido alizarino, kuris rūgščiame tarpe yra geltonos spalvos.

Reakcijos atlikimas. — I. Variantas. — Suleidžia tiriamąjį tirpalą su raudonai violetiniu cirkonio ir alizarino tirpalu *). Esant mažiausiems fluorido kiekiams (HF 0,001 mgr. vandens 1 cm.^{3}), cirkonio ir alizarino tirpalo raudonai violėtinė spalva nublunka; jo vietoj atsiranda geltona alizarino spalva.

II. Variantas.— Jei tiriamame tirpale būtų oksalatų fosfatų, sulfatų, reikia pirmiau paveikti neutralus tirpalas kalcio chlorido ir bario chlorido mišiniu *), fluoridams, oksalatams, fosfatams, sulfatams išskirti; taip paruoštos nuosėdos reikia dabar gerai pakaitinti (iki 1 val.) porcelenos tigly, sutrinti, padėti ant stiklelio ir užpilti jos keletu raudonai violetiniu cirkonio ir alizarino tirpalo lašų. Kad ir mažiausiems cirkonio kiekiams esant, raudonai violetinė reagento spalva greitai nublunka.

Pastaba.— (i) Atliekant reakciją pagal šį antrą variantą, nuosėdos reikalinga kaitinti tik tuo atveju, kai tiriamoj substancijoj esti oksalato; oksalatas reikia suardyti, nes jis galėtų paskui reaguoti su cirkonio ir alizarino mišiniu.

(ii) Jei nuosėdose būtų ir kalcio fosfato, cirkonio ir alizarino mišinio spalva nublunka ir nėsant fluorido, tik tai įvyksta ne iš karto, bet keletui minučių praslinkus.

(iii) Savaime suprantama, kad šis antras variantas tenka vartoti ir tuomet, kai turime netirpių naturalių fluoridų.

§ 679. Kalcio ar bario chlorido veikimas. — Išskiria baltas nuosėdas.

---

*) Cirkonio ir alizarino tirpalui paruošti iš pradžių pagamina du skystimu:

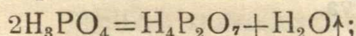
(A) 0,1 gr. $Zr(NO_3)_2$+100 cm.^{3} H_2O+20 cm.^{3} konc. HCl;

(B) 0,1 gr. alizarino sulforūgšties natrio druskos+100 cm.^{3} H_2O; paskui abudu skystimu suleidžia draugėn. Toksai tirpalas neblogai išsilaiko.

Kalcio fluoridas visai menkai tetirpsta vandeny bei acto rūgšty ir gana menkai — prask. druskos rūgšty, daug geriau ištirpsta, jei būtų paveikta druskos rūgšties ir borakso mišiniu*); aliuminio, geležies ir cirkonio**) druskos, druskos rūgšties esant, taip pat palengvina fluorido ištirpimą.

FOSFORO RŪGŠTIS - H_3PO_4, FOSFATAI.

§ 680. (i) Bespalviai kristalai, kurie lydosi arti 37°C. 213°C pavirsta kristaline pirofosforo rūgštimi***):

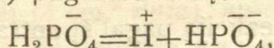


$$2H_3PO_4 = H_4P_2O_7 + H_2O\uparrow;$$

temperatūrose aukštesnėse negu 300° C pasidaro amorfė metafosforo rūgštis - HPO_3.

(ii) Fosforo rūgštis yra trihidrinė rūgštis ir vandens tirpale susiskaido į PO_4^{3-}, HPO_4^{2-}, $H_2PO_4^{-}$ jonus; ji sudaro trijų rūšių druskas; taip, antai, žinomi yra: natrio dihidrofosfatas - NaH_2PO_4, natrio hidrofosfatas - Na_2HPO_4, sidabro fosfatas - Ag_3PO_4 ir t. t.

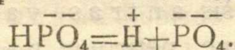
(iii) Kadangi $H_2PO_4^{-}$ jau blogai disociuoja į savo jonus (žiūr. § 14) pagal schemą:



$$H_2PO_4^{-} = H^{+} + HPO_4^{2-},$$

tai tokia, antai, druska, kaip Na_2HPO_4 duodasi vandens hidrolizuojama, ir jos vandeniniai tirpalai rodo fenolftaleino atžvilgiu šarmingą reakciją****).

Suprantamas dalykas, kad tokia, antai, druska, kaip Na_3PO_4 dar smarkiau susiskaido vandens poveikiu, nes HPO_4^{2-} dar menkiau disociuojasi į jonus pagal schemą:



$$HPO_4^{2-} = H^{+} + PO_4^{3-}.$$

§ 681. Tirpingumas.— Pati fosforo rūgštis sklandžiai ištirpsta vandeny; tačiau metalų fosfatai blogai tirpsta vandeny, išimtį sudaro šarmingųjų metalų (ir amonio) fosfatai ir kai kurie kompleksiniai fosfatai. Rūgštys, bendrai imant, tirpina metalų fosfatus.

*) Pasidaro HBF_4.

**) Pasidaro $H_2[ZrF_6]$.

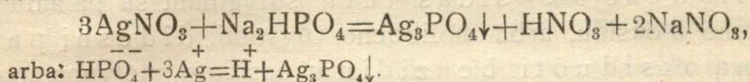
***) Lydosi 61° C.

****) 0,05-N Na_2HPO_4 vandeniniame tirpale $[H^{+}] = 10^{-9,5}$.

§ 682. Kaitros veikimas. — Fosfatai iš pradžių pameta kaitros poveikiu kristalizacijos vandenį, o paskui ir konstitucijos vandeny: iš ortofosfatų pasidaro piro-fosfatai, meta-fosfatai (žiūr., pavyzdžiui, § 61).

§ 683. Rūgščių veikimas. — Fosforo rūgštis H_3PO_4 yra n e l a k i ir p a s t o v i: sieros rūgštis ir kitos rūgštys negali nei išskirti fosforo rūgšties iš jos tirpalų, nei suardyti jos.

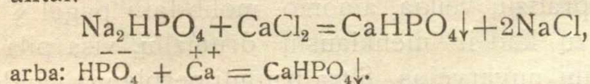
§ 684. Sidabro nitrato veikimas. — Išskiria g e l t o n a s nuosėdas:



$$3AgNO_3 + Na_2HPO_4 = Ag_3PO_4\downarrow + HNO_3 + 2NaNO_3,$$

arba: $HPO_4^{--} + 3Ag^{+} = H^{+} + Ag_3PO_4\downarrow$.

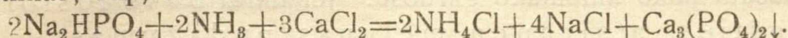
§ 685. Kalcio ar bario chlorido veikimas. — Neutraliuose tirpaluose padaro baltas kuokštų pavidalu nuosėdas; taip, antai:



$$Na_2HPO_4 + CaCl_2 = CaHPO_4\downarrow + 2NaCl,$$

arba: $HPO_4^{--} + Ca^{++} = CaHPO_4\downarrow$.

Amoniaku pašarmintuose tirpaluose padaro nuosėdų dar veikliau; taip, antai:



$$2Na_2HPO_4 + 2NH_3 + 3CaCl_2 = 2NH_4Cl + 4NaCl + Ca_3(PO_4)_2\downarrow.$$

§ 686. Reakcija su magnio druskomis. — Reakcija čia įvyksta analoginiu būdu, kaip ir su arseniko rūgštimi (žiūr. § 154). Reakcijoj pasidariusių nuosėdų k r i s t a l ų f o r m a y r a l a b a i c h a r a k t e r i n g a (žiūr. § 491).

§ 687. Reakcija su amonio molibdatu. — Reakcija jau panagrinėta § 390*).

P a s t a b a. — (i) Pažymėtina, kad vien iš g e l t o n o s m i š i n i o s p a l v o s d a r n e g a l i m a s p r ę s t i f o s f o r o r ū g š t i e s e s a n t, nes tokios, antai, rūgštys, kaip boro rūgštis, silicio rūgštis padaro reakcijos sąlygomis geltoną spalvą.

(ii) Jei tiriamame tirpale, be fosfatų, būtų ir oksalatų, tartratų, tai $[NH_4]_3[PO_4.12MO_3]$ nuosėdų gauti reikia pavartoti amonio molibdato perteklius.

*) Amonio molibdato skystimas turi būti laikomas tamsioj bonkutėj, kad būtų apsaugotas nuo šviesos veikimo; bendrai, pageidaujama, kad šio reagento būtų naujai pagaminta.

(iii) Arseniko rūgštis, esant dar vynuogių rūgšties, nepadaro nuosėdų; reikia tik, kad pačiame reagente ($[NH_4]_2MoO_4+HNO_3$) būtų vynuogių rūgšties 5 kartus daugiau, kaip amonio molibdato*). Vartojant tokį reagentą, galima aptikti dar 0,2 mgr. fosforo rūgšties 5 cm.^{3} tirpalo, jei drauge būtų iki 20 mgr. arseniko rūgšties.

§ 688. Reakcija su amonio molibdatu ir benzidinu.— Kompleksiniame junginy $[NH_4]_3[PO_4.12MsO_3]$ esąs molibdeno 3-oksidas turi, sulyginant su palaidu molibdeno 3-oksidu, arba molibdeno rūgštimi, didesnį palinkimą oksiduoti benzidiną: pasidaro mėlynos spalvos benzidino oksidacijos produktų ir, be to, taip pat mėlynos spalvos molibdeno 3-oksido redukcijos produktų.

Reakcijos atlikimas.— (i) Arseniko rūgšties nėsant.— Iš pradžių veikia amonio molibdatu pagal § 390. Jei čia pasidarytų kad ir menkiausių drumzlių, visa pila per filtrą**); skystimui nuvarvėjus, filtrą truputį perplauna vandeniu ir suvilgina nuosėdas ant filtro benzidino acto rūgšties tirpalu, o paskui laiko amoniako garuose. Jei tikrai buvo fosforo rūgšties, atsiranda mėlynas nudažymas.

Pastaba.— (i) Arseniko rūgštis laikosi lygiai taip pat: duoda mėlynos spalvos produktų.

(ii) Jei aukštos temperatūros ir azoto rūgšties poveikiu susidarytų geltonų molibdeno rūgšties-$H_2MoO_4.2H_2O$ drumzlių, tai, fosforo rūgšties nėsant, mėlynos spalvos produktų neatsiranda.

(ii) Esant arseniko rūgšties.— Suleidžia tiriamojo skystimo, kuriame yra fosforo rūgšties pėdsakų, 2 cm.^{3} su 3 lašais amonio molibdato (azoto rūgštimi parūgštinto, pagal § 390 išnašą) ir 3 lašais benzidino tirpalo acto rūgšty; dabar visą mišinį suleidžia su amoniako 1% tirpalo, pridėdami jo tiek, kad pasidarytų pastovių drumzlių. Dar 0,0006 mgr. P_2O_5 esant, atsiranda mėlyna spalva.

Pastaba.— (i) Arseniko rūgštis reakcijos sąlygomis nepadaro čia mėlyno nudažymo.

*) Suskaičiuojant grammolekulomis.

**) Čia reikia vartoti garai išvalytas nuo geležies ir fosfatų filtras, sakysime, Schleicher & Schülle Nr. 589[2].

(ii) Geležis, manganas, chromo rūgštis kliudo reakcijai, nes jie gali padaryti mėlyną nudažymą.

(iii) Arseniko rūgšties, geležies, mangano ir kitų metalų esant.— Iš pradžių nusodina geležies fosfatą bei arsenatą, veikdami geležies(III) chloridu, amonio acetatu ir acto rūgštimi (žiūr. § 397); nuosėdas perplauna vandeniu, paskui virina drauge su soda ir pagaliau likusią netirpią substanciją nufiltruoja. Filtrate—natrio fosfatas bei arsenatas jau be kenksmingų metalų. Parūgštinę filtratą azoto rūgštimi, su tirpalu atlieka reakciją pagal šio § skyriaus (ii) nurodymus.

Pastaba.— Galima būtų tiesiog virinti originalus tiriamasis tirpalas drauge su soda; tuomet metalai Mn, Fe ir kiti turi likti nuosėdose, o fosforo rūgštis (natrio fosfato pavidalu) gali pereiti į tirpalą; tačiau, toksai procesas ne visuomet tevykst a sklandžiai, kaip tai matyti iš tokio pavyzdžio. Metalų fosfatai buvo nusodinti amoniako ir amonio chlorido poveikiu, taip paruoštų nuosėdų atskiros porcijos, kuriose buvo po 125 mgr P_2O_5 (fosfatų pavidalu), buvo virinamos drauge su 15 gr. Na_2CO_3 ir 100 gr. H_2O pusę valandos; operacijoms pasibaigus, nuosėdose likdavo P_2O_5 (fosfatų pavidalu): 5 mgr, esant Fe(III); 58 mgr., esant Cr; 91 mgr., esant Mn; 4 mgr., esant Ba; 118 mgr, esant Ca; 17 mgr., esant Sr; 55 mgr., esant Mg.

§ 689. **Pirofosforo rūgštis-$H_4P_2O_7$, pirofosfatai.** — Bario chloridas, švino acetatas padaro pirofosfatų tirpaluose baltas nuosėdas, kurios menkai tetirpsta acto rūgšty*), bet gerai — druskos rūgšty, azoto rūgšty.

(ii) Sidabro nitratas padaro pirofosfatų tirpaluose baltas nuosėdas ($Ag_4P_2O_7$)**), kurios ištirpsta azoto rūgšty, taip pat ir amoniake.

(iii) Amonio molibdatas paprastoj temperatūroj nepadaro pirofosfatų tirpaluose jokių nuosėdų.

(iv) Cinko sulfatas, esant konc. acto rūgšties, padaro pirofosfatų tirpaluose virimo temperatūroj baltas cinko pirofosfato-$Zn_2P_2O_7$ nuosėdas.

(v) Verdančiam parūgštintam tirpale pirofosfatai ilgainiui virsta fosfatais.

§ 690. **Metafosforo rūgštis-HPO_3, metafosfatai.**— (i) Bario chloridas padaro metafosfatų tirpaluose baltas nuosėdas (Ba)$PO_3)_2$), kurios menkai tetirpsta acto rūgšty, bet gerai druskos rūgšty, azoto rūgšty.

(ii) Sidabro nitratas metafosfatų tirpaluose padaro baltas nuosėdas, kurios ištirpsta azoto rūgšty, tap pait ir amoniake.

---

*) $Ba_3(PO_4)_2$ ištirpsta acto rūgšty.

**) Sidabro fosfato-Ag_3PO_4 nuosėdos yra geltonos spalvos.

(iii) Amonio molibdatas paprastoj temperatūroj nepadaro nuosėdų metafosfatų tirpaluose.

(iv) Cinko sulfatas nepadaro nuosėdų metafosfatų tirpaluose.

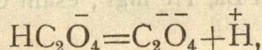
(v) Metafosforo rūgštis, metafosfatų acto rūgštimi parūgštintieji tirpalai koaguliuoja kiaušinių baltymus (skirtumas tarp metafosforo rūgšties iš vieno šono ir pirofosforo bei ortofosforo rūgšties iš kito šono).

(vi) Verdančiame parūgštintame tirpale metafosfatai ilgainiui virsta fosfatais.

RŪGŠTYMŲ RŪGŠTIS - $H_2C_2O_4$, OKSALATAI.

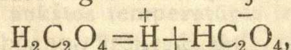
§ 691. (i) Rūgštymų rūgštis pasitaiko kristalinės substancijos pavidalu, kurios sudėtis — $C_2O_4H_2 . 2H_2O$; 140° C ji pameta savo kristalizacinį vandenį ir sublimuojasi.

(ii) Rūgštymų rūgštis - $H_2C_2O_4$ yra dihidrinė rūgštis, ji sudaro normalius oksalatus, sakysime, $Na_2C_2O_4$ ir hidrooksalatus, sakysime, KHC_2O_4*). Vandens tirpale oksalatai disociuojasi, atpalaiduodami $\overset{+}{H}$, $HC_2\overset{-}{O_4}$ ir $C_2\overset{--}{O_4}$ jonus; tačiau disociacija:



$$HC_2\overset{-}{O_4}=C_2\overset{--}{O_4}+\overset{+}{H},$$

gana menkai tevyksta (žiūr. § 12), ir todel šarmingųjų metalų normalių oksalatų tirpalai rodo truputį šarmingą reakciją**). Atžvilgiu disociacijos pirmoj stadijoj:



$$H_2C_2O_4=\overset{+}{H}+HC_2\overset{-}{O_4},$$

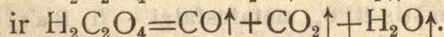
rūgštymų rūgštis yra gana stipri rūgštis.

§ 692. Tirpingumas.— Tik šarmingųjų metalų oksalatai gerai tirpsta vandeny***), bet prask. azoto rūgštis tirpina beveik visus oksalatus.

§ 693. Kaitros veikimas.— (i) Pati rūgštymų rūgštis, kaitinama iki 140° C, atskelia savo kristalizacinį vandenį ir sublimuojasi, o aukštesnėj temperatūroj susiskaido:



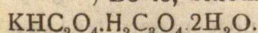
$$H_2C_2O_4=HCO_2H\uparrow+CO_2\uparrow,$$



$$\text{ir } H_2C_2O_4=CO\uparrow+CO_2\uparrow+H_2O\uparrow.$$

---

*) Be to, žinomos yra ir kito tipo druskos, kaip, antai:

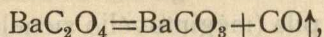


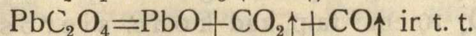
$KHC_2O_4.H_2C_2O_4.2H_2O$.

**) 18° C 0,2 - N natrio oksalato - $Na_2C_2O_4$ tirpale hidrogeno jonų koncentracija - $[\overset{+}{H}]$ yra $10^{-8,7}$.

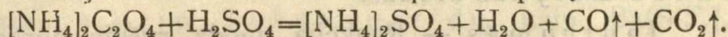
***) Kai kurie kompleksiniai oksalatai taip pat gerai tirpsta vandeny.

(ii) Metalų oksalatai, kaitinami, virsta karbonatais, oksidais ir, pagaliau, palaidais metalais; taip, antai:


$$BaC_2O_4 = BaCO_3 + CO\uparrow,$$

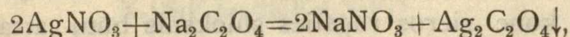

$$PbC_2O_4 = PbO + CO_2\uparrow + CO\uparrow \text{ ir t. t.}$$

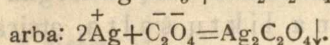
§ **694. Konc. sieros rūgšties veikimas.**— Kiek aukštesnėj temperatūroj suskaido oksalatus ir padaro putų:


$$[NH_4]_2C_2O_4 + H_2SO_4 = [NH_4]_2SO_4 + H_2O + CO\uparrow + CO_2\uparrow.$$

§ **695. Kalcio ar bario chlorido veikimas.** — Išskiria baltas nuosėdas (žiūr. § 433 ir § 454).

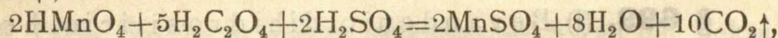
§ **696.** Sidabro nitrato veikimas. — Išskiria baltas nuosėdas:

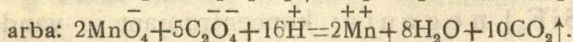

$$2AgNO_3 + Na_2C_2O_4 = 2NaNO_3 + Ag_2C_2O_4\downarrow,$$


arba: $2\overset{+}{Ag} + \overset{--}{C_2O_4} = Ag_2C_2O_4\downarrow.$

Nuosėdų savybės.— Labai blogai tetirpsta vandeny, bet ištirpsta azoto rūgšty ir amoniake.

§ **697. Kalio permanganato - $KMnO_4$ veikimas.** — Šiltuose parūgštintuose tirpaluose oksiduoja oksalatus; taip, antai:


$$2HMnO_4 + 5H_2C_2O_4 + 2H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 8H_2O + 10CO_2\uparrow,$$


arba: $2\overset{-}{MnO_4} + 5\overset{--}{C_2O_4} + 16\overset{+}{H} = 2\overset{++}{Mn} + 8H_2O + 10CO_2\uparrow.$

Reakcijos atlikimas.— Oksalato tirpalą parūgština praskiesta sieros rūgštimi, šildo iki 60^0—70^0 C; dabar lašina į sakytą tirpalą praskiesto kalio permanganato. Oksalatui veikiant, kalio permanganato spalva nublunka.

Pastaba.— (i) Savaime suprantama, kad ir kiti junginiai (arsenitai, tiosulfatai, sulfitai, sulfidai, jodidai, bromidai, tiocianatai, geležies(II) heksacianidai, nitritai, tartratai, ir iš dalies cianidai) taip pat suardo permanganato spalvą; taigi, sakytieji junginiai turi būti pašalinti. Toliau permanganatą gali redukuoti ir dulkių bei filtro popiero substancija (žiūr. § 420).

(ii) Jei oksalato būtų kiek daugiau, reakcijoj išsiskiria gana daug anglies 2 - oksido dujų, kurios gali būti ištirtos pagal § 580 (i), (ii).

§ 698. Reakcija su rezorcinu.— Suleidžia gryno rezorcino 0,2 gr. su parūgštinto sieros rūgštimi tiriamojo tirpalo 5 cm.[3] ir į skystimą atsargiai pila (mėgintuvėlio sienelėmis arba pipete) konc. H_2SO_4 10 cm.[3] taip, kad konc. sieros rūgštis užimtų apatinę mėgintuvėlio dalį. Dviejų skystimų susidūrimo zonoj, oksalato esant, atsiranda mėlynas žiedas.

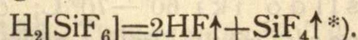
Jautrumas. — Reakcija duoda ryškių nurodymų, jei rūgštymų rūgšties būtų čia iki 0,01 gr.

Pastaba.— (i) Karbonatai, sulfidai, jodidai, bromidai turi būti pašalinti, nes jie kliudo reakcijai; taip pat kliudo čia ir oksidatoriai (jie gali būti suardyti, sakysime, leidžiant sieros 2-oksido dujas į karštą tirpalą).

(ii) Jei konc. sieros rūgšties sluoksnis būtų atsargiai pašildytas, o susidūrimo zona liktų šalta, atsiranda mėlyno žiedo apačioj dar raudonas žiedas, jei tik tiriamame tirpale būtų vynuogių rūgšties (užtenka 0,001 gr.).

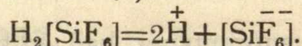
DIHIDRO-SILICIO HEKSAFLUORIDAS - $H_2[SiF_6]$, SILICIO HEKSAFLUORIDAI.

§ 699. (i) Bevandenio dihidro-silicio heksafluorido-$H_2[SiF_6]$ negauta: koncentruojant jo vandeninius tirpalus, atsipalaiduoja hihrofluorido-HF ir silicio 4-fluorido-SiF_4 garų:



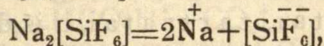
$$H_2[SiF_6]=2HF\uparrow+SiF_4\uparrow \text{*)}.$$

(ii) $H_2[SiF_6]$ yra gana stipri dihidrinė rūgštis ir neblogai susiskaido į jonus:

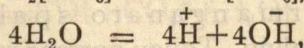


$$H_2[SiF_6]=2\overset{+}{H}+[SiF_6]^{--}.$$

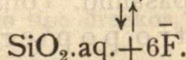
Reikia pažymėti, kad kalbamos rūgšties druskų tirpalai dažnai rodo rūgščią reakciją; tai pareina nuo reakcijų:



$$Na_2[SiF_6]=2\overset{+}{Na}+[SiF_6]^{--},$$



$$4H_2O = 4\overset{+}{H}+4\overset{-}{OH},$$



$$\downarrow\uparrow$$
$$SiO_2.aq.+6\overset{-}{F}.$$

*) Garinant dihidro-silicio heksafluorido-$H_2[SiF_6]$ vandeninius tirpalus, tirpale liks tam tikras hidrofluorido-HF (H_2F_2) perteklius, kuris gali veikti stiklą bei porceleną.

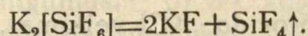
Pastaba.— 0,05 - N — 0,0025 - N šarmingąjų metalų silicio heksafluoridų tirpaluose $[\overset{+}{H}] = 10^{-3,5}$.

§ 700. Tirpingumas.

— Bario silicio heksafluoridas - $Ba[SiF_6]$ tirpsta vandeny visai menkai, o kalio silicio heksafluoridas - K_2SiF_6 — menkai. Kitų metalų silicio heksafluoridai tirpsta, bendrai imant, ne labai blogai*). Reikia pažymėti, kad tokių, antai, silicio heksafluoridų, kaip $Ba[SiF_6]$, $K_2[SiF_6]$, $Na_2[SiF_6]$ tirpingumas alkoholy yra ypač menkas.

§ 701. Kaitros veikimas.

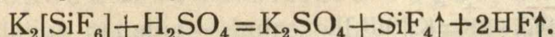
— Silicio heksafluoridai, kaitinami, susiskaido; taip, antai:



$$K_2[SiF_6]=2KF+SiF_4\uparrow.$$

§ 702. Konc. sieros rūgšties veikimas.

— Suardo aukštesnėj temperatūroj visus silicio heksafluoridus; taip, antai:

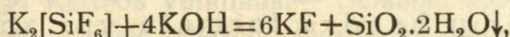


$$K_2[SiF_6]+H_2SO_4=K_2SO_4+SiF_4\uparrow+2HF\uparrow.$$

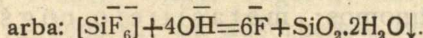
Pastaba.— Reakcijoj atsipalaiduojąs silicio 4-fluoridas gali būti pažintas pagal § 677 nurodymus.

§ 703. Šarmų ar sodos veikimas.

— Suardo heksafluoridus; taip, antai:



$$K_2[SiF_6]+4KOH=6KF+SiO_2.2H_2O\downarrow,$$

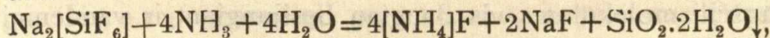


arba: $[\overset{--}{SiF_6}]+4\overset{-}{OH}=6\overset{-}{F}+SiO_2.2H_2O\downarrow$.

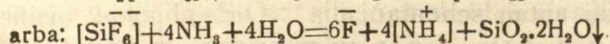
Pastaba.— Dalis silicio rūgšties nuosėdų čia ištirpsta, susidarant kalio (event. natrio) silikatams; kalbamos nuosėdos gali ir visai ištirpti, jei tik būtų pavartotas šarmų perteklius.

§ 704. Amoniako veikimas.

— Suardo heksafluoridus; taip, antai:



$$Na_2[SiF_6]+4NH_3+4H_2O=4[NH_4]F+2NaF+SiO_2.2H_2O\downarrow,$$



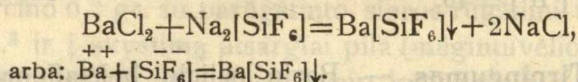
arba: $[\overset{--}{SiF_6}]+4NH_3+4H_2O=6\overset{-}{F}+4[\overset{+}{NH_4}]+SiO_2.2H_2O\downarrow$.

Pastaba.— Silicio rūgštis gali čia visa išeit į nuosėdas, kadangi amoniake kalbamos nuosėdos gana menkai tetirpsta.

---

*) 17,5° C vandens 100 cm.[3] ištirpsta: $Ba_2[SiF_6]$—0,027 gr., $K_2[SiF_6]$—0,12 gr., $Na_2[SiF_6]$—0,65 gr.

§ **705.** Bario chlorido veikimas.— Išskiria kristalines nuosėdas:



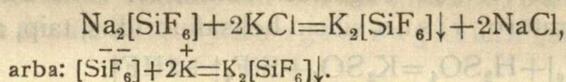
$$BaCl_2+Na_2[SiF_6]=Ba[SiF_6]\downarrow+2NaCl,$$

arba: $\overset{++}{Ba}+\overset{--}{[SiF_6]}=Ba[SiF_6]\downarrow$.

Pastaba.— (i) Nuosėdų atsiranda iš lėto, šiltame mišiny kiek greičiau; alkoholio esant, nusodinimas vyksta labai gerai.

(ii) Ba SiF nuosėdos netirpsta prask. druskos rūgšty, lygiai kaip ir $BaSO_4$. Silicio heksafluoridui - $\overset{--}{[SiF_6]}$ aptikti kalbamose nuosėdose galima pasinaudoti § 677 nurodymais, reikalinga tik turėti galvoj, kad nuosėdos turi būti džiovinamos labai atsargiai*) ir kad, atliekant silicio 4-fluorido reakciją, dėti prie nuosėdų dar ir smėlio nėra reikalo.

§ **706.** Kalio chlorido - KCl veikimas.— Išskiria iš ne labai praskiestų tirpalų savotiškas mikrokristalines nuosėdas, kurias iš pradžių sunku pastebėti:



$$Na_2[SiF_6]+2KCl=K_2[SiF_6]\downarrow+2NaCl,$$

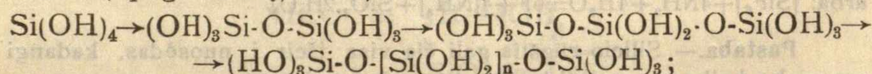
arba: $\overset{--}{[SiF_6]}+2\overset{+}{K}=K_2[SiF_6]\downarrow$.

Pastaba. — Labai blogai tirpsta kalio chlorido - KCl tirpale, bet amonio chlorido — neblogai.

SILICIO RŪGSTIS - SiO_2.aq., SILIKATAI.

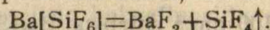
§ **707.** (i) Silicis sudaro visą eilę silicio rūgščių, kurių bendra formula yra $xSiO_2.yH_2O$. Iš tokių silicio rūgščių yra žinomos: metasilicio rūgštis - H_2SiO_3, disilicio rūgštis - $H_2Si_2O_5$**); tačiau dažniausiai pasitaiko silicio rūgštys labiau komplikuotos sudėties — polisilicio rūgštys.

(ii) Paprastos silicio rūgštys yra gana nepastovūs junginiai ir, laikui bėgant, kondensuojasi, sudarydamos didesnių molekulų. Kondensacija čia įvyksta, silicio rūgščių molekuloms vis daugiau besijungiant ir vandeniui išsiskiriant, pagal tokią, antai, schemą:



$$Si(OH)_4\rightarrow(OH)_3Si\text{-}O\text{-}Si(OH)_3\rightarrow(OH)_3Si\text{-}O\text{-}Si(OH)_2\text{-}O\text{-}Si(OH)_3\rightarrow$$
$$\rightarrow(HO)_3Si\text{-}O\text{-}[Si(OH)_2]_n\text{-}O\text{-}Si(OH)_3;$$

*) Aukštesnei temperatūrai esant, silicio heksafluoridai susiskaido:



$$Ba[SiF_6]=BaF_2+SiF_4\uparrow.$$

**) Ortosilicio rūgštis, tur būt, yra visai nepastovi.

be to, yra ir kitas kondensacijos tipas, būtent, kai iš pradžių iš pavienių molekulų išsiskiria vanduo, o paskui vienodai dehidratuotos molekulos polimerizuojasi.

(iii) Silicio rūgštys, jeigu tik jos nėra labai kondensuotos, gali sudaryti tikrus tirpalus; bet daugiau kondensuotos rūgštys sudaro tik pseudo-tirpalus, kitaip sakant, jos esti tirpale hidrozolio pavidalu, kurios pigiai duodasi rūgščių poveikiu koaguliuojamos *).

(iv) Silicio rūgštis yra labai silpna rūgštis, taigi, jos tirpios druskos kaip, antai, Na_2SiO_3, $Na_2Si_2O_5$ vandeniniame tirpale duodasi hidrolizuojamos ir rodo šarmingą reakciją.

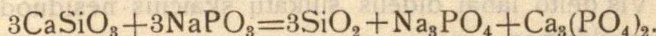
§ **708.** Tirpingumas.— (i) Silicio 2-oksidas - SiO_2 netirpsta nei vandeny, nei rūgštyse.

(ii) Ne labai kondensuotos silicio rūgštys: H_2SiO_3, $H_2Si_2O_5$ ir t.t. (iki heksasilicio rūgšties) tirpsta vandeny; daugiau kondensuotos silicio rūgštys vandeny sudaro koloidalius tirpalus — hidrozolius; koaguliuotos silicio rūgštys — hidrogeliai menkai tetirpsta vandeny ir rūgštyse, ypač jei jų dehidratacijos laipsnis yra didelis.

(iii) Tik šarmingųjų metalų silikatai tetirpsta vandeny.

§ **709.** Kaitros veikimas.— Silikatai, kaitinami, bendrai imant, lydosi. Silicio rūgščių hidrogeliai, kaitinami, netenka savo vandens (ne tik adsorbcijos, bet ir konstitucijos vandens); dehidratacijos laipsnis čia ryškiai pareina nuo temperatūros.

§ **710.** Griaučių (skeleto) reakcija.— Silikatų bei silicio 2-oksido rupūs milteliai, kaitinami fosforo druskos stiklely (žiūr. § 62), palieka lydiny baltą masę, netaisyklingų figurų (griaučių) pavidalu, t. y. nesusilydusį silicio 2-oksidą - SiO_2; silicio 2-oksidas iš silikatų atsiranda čia pagal tokią, antai, reakciją:



$$3CaSiO_3+3NaPO_3=3SiO_2+Na_3PO_4+Ca_3(PO_4)_2.$$

*) Ir hidrozoliai ir hidrogeliai, be konstitucijos vandens, turi dar adsorbuoto vandens.

Pastaba.— Reakcija nėra labai specifiška, nes:

(i) jei silikatai būtų labai smulkių miltelių pavidalu, jie gali ištirpti fosforo druskos lydiny;

(ii) ne labai dehidratuotos silicio rūgštys gali ištirpti fosforo druskos lydiny; taip pat gali ištirpti ir kai kurie silikatai kaip, antai, ceolitai;

(iii) kai kurie mineralai, ir neturį silicio, vis delto padaro griaučius (skeletą) fosforo druskos lydiny; prie tokių mineralų priklauso: diasporas, apatitas, chrisoberilas, špinėliai ir kiti.

§ 711. Rūgščių veikimas.— (i) Jei veikiančiųjų rūgščių koncentracija būtų nedidelė, tai atsipalaidavusios iš natrio bei kalio silikatų silicio rūgštys laikinai gali likti tirpale; tokiam tirpalui ilgiau pastovėjus, silicio rūgštys kondensuojasi ir ryšiumi su šiuo susidaro hidrozolio, o pagaliau ir hidrogelio; kondensacijos procesas įvyksta, bendrai imant, greičiau, kai esti didesnė rūgščių koncentracija *).

(ii) Daugiau koncentruotos rūgštys tuojau atpalaiduoja iš natrio ir kalio silikatų nuosėdų, tačiau ir čia silicio rūgšties dalis, ar net ir visa, laikinai gali likti hidrozolio pavidalu tirpale (koloidaliam). Taip, antai, įpylus 10% natrio silikato tirpalo į 10% druskos rūgšties tirpalo perteklių, iš pradžių mišinys lieka skaidrus ir, tik laikui bėgant, atsiranda hidrogelio.

(iii) *Norint visai išskirti silicio rūgštį iš tirpalo rūgščių (sakysime, HCl) poveikiu, reikia parūgštintas silikato tirpalas išgarinti sausai ir paskui pakartotinai dar garinti su konc. druskos rūgštimi (iki sausumos) ir, pagaliau, liekanos pakaitinti iki 120° C;* sakytos operacijos sąlygomis *silicio rūgštys* gerai dehidratuojasi ir tuomet *virsta visai netirpia (rūgšty ir vandeny) mase.*

(iv) Kai kurie netirpūs silikatai (ceolitai), dirbtiniai cemento silikatai ir kiti), garinami su konc. druskos rūgštimi, duodasi suardomi ir išskiria amorfes silicio rūgščių nuosėdas; garinimas su konc. druskos rūgštimi kartais turi dar didesnio poveikio. Vis delto labai didelis silikatų skaičius nesiduoda konc. rūgščių veikiamas.

---

*) Toksai rūgšties veikimas pasireiškia, pradedant jau nuo $[\overset{+}{H}] > 10^{-2,5}$.

§ 712. Šarmų (NaOH, KOH) ir šarmingųjų metalų karbonatų (Na_2CO_3, K_2CO_3) veikimas.— (i) Šarmų ir šarmingųjų metalų karbonatų tirpalai ištirpina, bendrai imant, silicio rūgščių nuosėdas; reakcijos greitumas pareina čia nuo silicio rūgščių dehidratacijos laipsnio.

P a v y z d ž i a i.

a) Silicio rūgšties gelis, išdžiovintas ore paprastoj temperatūroj, o paskui 100° C, duodasi 1% sodos tirpalo ištirpinamas, jei dirbamas mišinys būtų laikomas vandens pirty iki pusvalandžio, ar pavirintas keletą minučių.

b) Silicio rūgštys, pakaitintos 200°—300° C temperatūroj, ištirpsta 1% sodos tirpale ant vandens pirties, bet tam reikalingas gana ilgas laikas

c) Silicio rūgštys, pakaitintos 500°—600° C temperatūroj, gana menkai tetirpsta 1%—5% sodos tirpale, jei būtų laikomas ant vandens pirties; greičiau ištirpsta mišinio virimo temperatūroj.

d) Silicio rūgštys, pakaitintos labai aukštoj temperatūroj (taipogi pats silicio 2-oksidas) ištirpsta 5% sodos tirpale tik tuomet, kai bus ilgą laiką (iki keleto valandų) virinamos.

(ii) Ir silicio rūgštys ir pats silicio 2-oksidas - SiO_2 virsta tirpia substancija, jei būtų sulydyti su šarmais ar šarmingųjų metalų karbonatais (žiūr. § 720 (ii)).

§ 713. A m o n i a k o v e i k i m a s.— Šiek tiek tirpina silicio rūgščių nuosėdas — hidrogelį, jei tik jų dehidratacijos laipsnis nebūtų didelis.

§ 714. Amonio chlorido veikimas.— Koncentruotuose silikatų (Na_2SiO_3, $Na_2Si_2O_5$ ir t. t.) tirpaluose tuojau padaro silicio rūgščių nuosėdų — hidrogelio, o praskiestuose tirpaluose, tik kuriam laikui praslinkus.

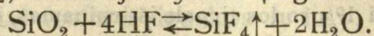
P a s t a b a.— Silicio rūgščių nusodinimas įvyksta čia geriau, jei reakcija atliekama virimo temperatūroj, tačiau ir tuomet jis vis delto nėra tobūlas.

§ 715. Amonio karbonato ir amonio sulfido veikimas.— Išskiria iš šarmingųjų metalų silikatų tirpalų silicio rūgščių hidrogelį. Nusodinimas nėra čia tobūlas.

§ 716. Metalų druskų ($BaCl_2$, $CaCl_2$, $AgNO_3$, $Pb(CH_3CO_2)_2$) ir t. t. veikimas.— Išskiria nuosėdas — metalų silikatus, hidroksidus drauge su silicio rūgšties hidrogeliu.

Nuosėdos laikinai tirpsta tam tikrose rūgštyse, tačiau iš tokių tirpalų, kuriam laikui praslinkus, vėl išsiskiria nuosėdos — silicio rūgščių hidrogelis.

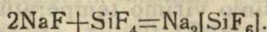
§ 717. Hidrofluorido - HF (H_2F_2) veikimas.— Ir silicio rūgštys, ir silikatai, garinami drauge su hidrofluoridu, duodasi suardomi; taip pat duodasi veikiamas čia ir silicio 2-oksidas - SiO_2; reakcija vyksta pagal tokią, antai, schemą:



$$SiO_2+4HF \rightleftarrows SiF_4\uparrow+2H_2O.$$

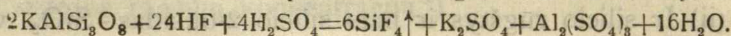
Konc. sieros rūgšties esant, reakcija nueina viršutinio iešmelio kryptimi.

Pastaba.— Jei dirbamojoj substancijoj buvo silikatų, tai reakcijoj pasidaro ir metalų fluoridų, kurie paskui dedasi su silicio 4-fluordu; taip, antai:



$$2NaF+SiF_4=Na_2[SiF_6].$$

Tokiu būdu, dirbamojoj substancijoj liks tam tikra dalis silicio. Bet jeigu į reakciją būtų įvesta ir konc. sieros rūgšties, tai silicis bus visai pašalintas (garinimo metu); taip, antai:



$$2KAlSi_3O_8+24HF+4H_2SO_4=6SiF_4\uparrow+K_2SO_4+Al_2(SO_4)_3+16H_2O.$$

§ 718. Silicio 4-fluorido - SiF_4 reakcija. — Kadangi ir silicio rūgštys, ir silikatai, hidrofluorido veikiami, atpalaiduoja silicio 4-fluoridą - SiF_4 (žiūr. § 717), tai silicio rūgštis bei silikatai pigiai duodasi identifikuojami, jei būtų pasinaudota § 677 aprašytais metodais; reikalinga tik vietoj nurodyto tenai smėlio paimti kalcio ar amonio fluorido.

Pastaba.— Reagento, t. y. kalcio fluorido ar amonio fluorido reikia imti nedaug.

§ 719. Reakcija su amonio molibdatu ir stanitu. — Suleidžia tiriamąją substanciją, kurioj gali būti tirpaus (vandeny) silicio junginio (Na_2SiO_3, $Na_2Si_2O_5$, $Na_2[SiF_6]$ ir t.t.) *) su dideliu neutralaus 10% amonio molibdato pertekliumi ir, jei tirpalas rodo šarmingą reakciją, tai parūgština jį iki labai silpnai rūgščios reakcijos. Į taip paruoštą mišinį iš karto pila šalto naujai pagaminto kalio ar natrio stanito tirpalo **). Silicio rūgšties esant, atsiranda gražus tamsiai mėlynas nudažymas, kuris, kuriam laikui praslinkus, pranyksta.

*) Jei tiriamoji substancija būtų netirpi, sulydo ją nikelio ar sidabro tigly su natrio šarmais ar su $Na_2CO_3+K_2CO_3$ mišiniu.

**) Tirpalui paruošti reikia pavartoti maža (užtenka keleto lašų) alavo(II) chlorido - $SnCl_2$ ir daug šarmų.

Jautrumas.— Dar esant silicio rūgšties 0,005 mgr. tirpalo 5 $cm.^3$, reakcija duoda ryškių nurodymų.

Pastaba. — (i) Reakcijai kliudo fosforo rūgštis, arseniko rūgštis, kurios ir turi būti atskirtos. Šiam reikalui galima paversti silicio rūgštys netirpiu pavidalu (žiūr. § 711 (iii)); tuomet fosforo rūgštis, arseniko rūgštis pigu bus ištirpinti praskiestoj rūgšty, paliekant neištirpusias silicio rūgštis. Gautoji netirpi substancija (dehidratuotos silicio rūgštys) reikia dabar sulydyti su natrio šarmais, o lydinys ištirpinti vandeny. Taip paruoštas tirpalas tinka jau reakcijai.

(ii) Reakcijai kliudo labai dideli cianidų kiekiai.

Reakcijos mechanizmas.— Silicio rūgštis sudaro su molibdeno rūgštimi geltonos spalvos junginius (žiūr. § 390 ir § 687). Sakytieji silicio ir molibdeno rūgšties kompleksiniai junginiai, stanito veikiami, neišsilaiko: susidaro mėlynos spalvos molibdeno žemesnio valentingumo junginiai.

§ **720.** **Netirpių silikatų suardymas.**— (i) Garinimas su druskos rūgštimi.— Labai stropiai susmulkintą tiriamąją substanciją apipila porcelenos lėkštėj konc. druskos rūgštimi ir garina sausai ant vandens pirties; šią operaciją pakartoja keletą (4—5) sykių. Jei silikatai būtų tikrai suardyti, susitelkusi ant lėkštelės dugno kieta substancija, paliečiama stikline lazdele, negirgžda (vadinasi yra netekusi smėlio pavidalo). Sausą masę laiko 20—30 minučių ant vandens pirties, o paskui 120^0 C oro pirty. Taip paruoštą dirbamąją substanciją suvilgina konc. druskos rūgštimi ir, 20 minučių praslinkus, apipylę vandeniu, šildo, o paskui filtruoja. Liekanose — silicio rūgštis, o filtrate — metalai (chloridų pavidalu) ir kiti silikato komponentai.

Pastaba.— Ar operacija yra iš tikrųjų pasisekusi, patiria iš to, jog gautos čia liekanos, išgarintos porą kartų su hidrofluoridu - HF (platinos tigly), visai išeina į garus (SiF_4 pavidalu).

(ii) Lydymas su šarmais ar šarmingųjų metalų karbonatais*) (Na_2CO_3 ir K_2CO_3 mišiniu). — Jei ankščiau sakytoji operacija (garinimas su druskos rūgštimi)

*) Silicio rūgštys ir labai stropiai susmulkintas silicio 2-oksidas ištirpsta, jei būtų virinami drauge su sodos tirpalu (žiūr. § 712.)

nėra davusi gerų rezultatų, silikatai galima sulydyti su kietais šarmais ar natrio karboanto ir kalio karbonato mišiniu*).

Jei operacijai būtų vartojami šarmai, iš pradžių sulydo nikelio ar sidabro tigly kietų šarmų (NaOH, KOH) ir į skystą lydinį po truputį beria stropiai susmulkintos tiriamos substancijos ir kaitina kurį laiką, kol visa vėl pavirs skaidriu skystu lydiniu. Labai aukštos temperatūros čia nereikalinga — užtenka 400° C.

Jei lydymui būtų vartojamas $Na_2CO_3 + K_2CO_3$ mišinys **), tenka tokio mišinio paimti 6—10 dalys ir sutrinti su labai stropiai susmulkinta tiriamąja substancija, visa perkelti į platinos ar nikelio tiglį ir kaitinti, kol dirbamoji masė vėl pavirs skaidriu skystu lydiniu. Kaitinimas iš pradžių turi būti švelnus, o paskui nuolat smarkesnis; paskutinį valandos ketvirtį tiglis tenka laikyti kiek galima aukštesnėj temperatūroj.

Vienu ar kitu būdu gautasai lydinys įkaitintam stovy staigiai įstatomas (drauge su tigliu) į lėkštelę su šaltu vandeniu ir laikomas tenai, kol ims stingti, pradedant nuo kraštų; po to tiglis išimamas iš vandens ir laikomas, kad visai ataauštų. Labai dažnai tokiomis sąlygomis lydinys atsiskiria nuo tiglio sienelių ir pigiai duodasi išimamas ir perkeliamas į porcelenos lėkštelę; o jei tai nepavyktų, į tiglį su lydiniu pila vandens ir šildo, o paskui substanciją perkelia iš tiglio į porcelenos lėkštelę. Kai dirbamoji substancija jau perkelta į porceleno lėkštelę, atsargiai parūgština prask. druskos rūgštimi, paskui mišinį garina sausai, o liekanas veikia konc. druskos rūgštimi ir džiovina pagal skyriaus (i) nurodymus, kad gautų netirpios silicio rūgsties.

Pastaba.— Lydinys bus tiglio medžiagos — nikelio, sidabro — kiek užterštas, tačiau tai nesudarys keblumų, nes juk, silikatuose dažniausiai nebūna nei nikelio, nei sidabro, be to, nikelis pigu atskirti amonio sulfidu.

(iii) Esant reikalo aptikti šarminguosius metalus (K, Na, Li), silikatai negali būti lydomi su šarmais ar šarmingųjų metalų karbonatais. Tokiais atvejais tenka pavartoti kaitinimas su

*) Toksai mišinys lydosi kiek greičiau: Na_2CO_3 48% ir K_2CO_3 52% mišinys lydosi 690° C, tuo tarpu grynas Na_2CO_3 lydosi 820° C, o grynas K_2CO_3—860° C.

**) Čia reikia vartoti visai sausa, anhidrinė soda - Na_2CO_3.

a m o n i o c h l o r i d o i r k a l c i o k a r b o n a t o m i š i n i u*). Šiam reikalui gerai sumaišo labai stropiai susmulkintą tiriamąją substanciją su 1 dalimi sauso amonio chlorido ir 6 dalimis kalcio karbonato - $CaCO_3$, perkelia į platinos ar nikelio tiglį ir k a i t i n a i š p r a d ž i ų š v e l n i a i, o paskui, kai kiek nustos ėję amoniako garai, smarkiai. 30—45 minučių praslinkus, aušina sukepusią masę ir perkelia iš tiglio į porcelenos lėkštelę, sutrina, veikia karštu vandeniu ir nufiltruoja neištirpusią substanciją. Filtratą veikia amonio sulfidu, nikeliui atskirti ir paskui amonio karbonatu bei amoniaku, kalciui atskirti ir po to tiria jį, penktosios analitinės grupės metalams (K, Li, Na) aptikti.

Pastaba.— Ar iš tikrųjų silikate yra šarmingųjų metalų, galima patirti tokiu būdu: sumaišo labai gryną gipsą (atpalaiduotą nuo šarmingųjų metalų pėdsakų) su tiriamuoju silikatu ir mišinį įneša ant platinos vielos į karščiausiąją Bunsen'o degyklos liepsnos dalį; kalbamomis sąlygomis p a s i d a r o k a l c i o s i l i k a t o i r š a r m i n g ų j ų m e t a l ų s u l f a t ų, kurie nudažys degyklos liepsną atatinkama (kalio, natrio, ličio) spalva.

(iv) G a r i n i m a s s u h i d r o f l u o r i d u i r k o n c. s i e r o s r ū g š t i m i.— Operacijai atlikti perkelia labai stropiai susmulkintą tiriamąją substanciją į platinos tiglį, sumaišo su 5-N sieros rūgšties 4—6 cm.^{3}, mišinį suleidžia su konc. hidrofluorido 5 cm.^{3} ir garina ant pirties, iki paliaus ėję hidrofluorido - HF ir silicio 4-fluorido - SiF_4 garai. Dabar dar pila į dirbamąjį mišinį hidrofluorido ir vėl garina ant vandens pirties. Garinimo metu reikia dirbamoji substancija maišyti platinos viela (atsargiai — HF yra smarkūs nuodai). Pagaliau tiglį nuima nuo vandens pirties ir šildo jį, tiesiog paliesdami degyklos liepsna, kad išgarintų sieros rūgštį. Išgarinus sieros rūgštį beveik sausai, reikia vengti tolesnio kaitinimo, nes tuomet sulfatai pigiai gali pavirsti netirpiais oksidais ar oksidruskėmis. Liekanas dabar apipila vandeniu, šildo ir visa filtruoja. F i l t r a t e — š a r m i n g ų j ų m e t a l ų, a l i u m i n i o, g e l e ž i e s, m a g n i o ir t.t. s u l f a t a i, o l i e k a n o s e — k a l c i o (s t r o n c i o, b a r i o) s u l f a t a s i r k a i k u r i e k i t i s i l i k a t o k o m p o n e n t a i.

*) Ir amonio chloridas, ir kalcio karbonatas turi būti visai atpalaiduoti nuo šarmingųjų metalų; tai turi būti patikrinta, prieš įvedant šiuos reagentus į dirbamąjį mišinį.

Pastaba.— (i) Garinimas su hidrofluoridu ir konc. sieros rūgštimi yra vienas geriausiųjų būdų silikatams suardyti, reikalinga tik, kad vartojamas čia hidrofluoridas būtų grynas *).

(ii) Hidrofluorido vietoj galima pavartoti amonio fluorido. Tokiu atveju tiriamoji substancija reikia sumaišyti platinos tigly su 7—8 dalimis sauso amonio fluorido, mišinys suvilgyti vandeniu ir kiek išdžiovinti ant vandens pirties. Taip paruoštoji masė reikia švelniai pakaitinti, kol paliaus ėję fluoridų garai. Visa operacija tenka pakartoti keletą sykių. Dabar dirbamoji substancija užpilama konc. sieros rūgštimi ir visa garinama. Pagaliau operacija užbaigiama pagal ankščiau padarytus (žiūr. (iv)) nurodymus.

SIEROS RŪGŠTIS - H_2SO_4, SULFATAI.

§ 721. (i) Konc. sieros rūgštis - H_2SO_4 yra aliejaus konsistencijos sunkus (lyg. sv. 1,84) skystimas, kuris turi gana aukštą virimo temperatūrą, būtent, 338° C. Šią virimo temperatūrą pasiekia galų gale ir koncentruojami kaitroj vandeniniai sieros rūgšties tirpalai: verdančiųjų kalbamojoj temperatūroj sieros rugšties tirpalų koncentracija yra 98,5% **).

(ii) Sieros rūgštis yra stipri dihidrinė rūgštis, kuri, ištirpusi vandeny, gana gerai disociuojasi į $\overset{+}{H}$, $HS\overset{-}{O}_4$ ir, pagaliau, į $S\overset{=}{O}_4$ jonus. Jos druskos būna arba normalūs sulfatai (Na_2SO_4, K_2SO_4 ir t. t.), arba hidrosulfatai ($NaHSO_4$, $KHSO_4$ ir t. t.)

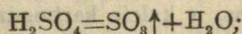
§ 722. Tirpingumas. — (i) Pati rūgštis labai gerai ištirpsta vandeny.

Pastaba. — Ištirpimas įvyksta čia nepaprastai smarkiai (atsargiai!), todel, sumaišant konc. sieros rūgštį su vandeniu, reikia vartoti tik šalti skystimai, be to, reikia pilti konc. sieros rūgšties (mažomis porcijomis!) į vandenį, bet ne atvirkščiai.

---

*) Išgarinus platinos tigly 5 cm.³ konc. hidrofluorido, neturi likti sausos substancijos.

**) Bevandenė sieros rūgštis, šildoma, kiek susiskaido, netekdama sieros 3-oksido:

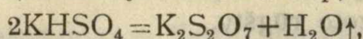


$$H_2SO_4 = SO_3\uparrow + H_2O;$$

kai H_2SO_4 koncentracija nupuola iki 98,5%, susidaro labai pastovus tirpalas, kurio virimo temperatūra yra 338° C.

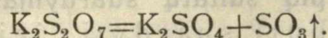
(ii) Bario, stroncio, švino, o iš dalies ir kalcio sulfatai menkai tetirpsta vandeny ir rūgštyse; taip pat netirpus yra ir anhidridinis chromo sulfatas - $Cr_2(SO_4)_3$. Kitų metalų sulfatų tirpingumas nėra, bendrai imant, blogas, nors kai kurie jų, sakysime, sidabro sulfatas tik pusėtinai tetirpsta vandeny*).

§ 723. Kaitros veikimas. — Hidrosulfatai, kaitinami, iš pradžių atpalaiduoja vandenį; taip, antai:



$$2KHSO_4 = K_2S_2O_7 + H_2O\uparrow,$$

o didesnėj kaitroj paleidžia ir sieros 3-oksidą; taip, antai:



$$K_2S_2O_7 = K_2SO_4 + SO_3\uparrow.$$

Šarmingųjų metalų ir žemės šarmingųjų metalų sulfatai yra gana pastovūs kaitroj, o kitų, mažiau bazogeninių metalų sulfatai (sakysime, $CuSO_4$) kaitroj susiskaido ir atpalaiduoja sieros 3-oksido, ar net sieros 2-oksido.

§ 724. Kepenų reakcija. — Sulfatai, lygiai kaip ir sulfitai, tiosulfatai bei palaida siera virsta natrio sulfidu - Na_2S, jei būtų kaitinami ant anglies drauge su soda ar ant sodos anglies šipulėlio; tokiu būdu sulfatai rodo kepenų reakciją (žiūr. §§ 71, 72).

Pastaba.— (i) Norint aptikti sulfato joną - $\overline{\overline{SO}}_4$, esant drauge $\overline{\overline{S}}$, $S_2\overline{\overline{O}}_3$, $\overline{\overline{SO}}_3$ ir palaidai sierai, reikia iš pradžių parūgštinti dirbamas tirpalas druskos rūgštimi, gerai pavirinti ir nufiltruoti nuo atsiradusių drumzlių; po to tirpalas reikia išgarinti, druskos rūgšties pertekliui pašalinti, suleisti su vandeniu, pagaliau, paveikti bario chloridu. Nufiltruotos, o paskui išdžiovintos nuosėdos galima jau pavartoti kepenų reakcijai.

(ii) Pagamintam (iš sulfato) sulfidui identifikuoti galima pasinaudoti §§ 607—611 reakcijomis.

§ 725. Bario druskų veikimas.— Išskiria baltas nuosėdas (žiūr. § 453), kurios labai menkai tetirpsta vandeny ir prask. rūgštyse (18^0 C vandens 100 cm.^{3} ištirpsta $BaSO_4$ 0,23 mgr.).

Pastaba.— Kalbamoji reakcija yra labai dažnai vartojama sieros rūgščiai ir sulfatams, bendrai, identifikuoti. Tačiau, esant tiriamame tirpale daug geležies, ji gali nepasisekti, kadangi čia gali susidaryti tirpaus

*) 17^0 C vandens 100 cm.^{3} ištirpsta Ag_2SO_4 tik 0,77 gr.

kompleksinio geležies(III) sulfato; tokiu atveju reikia į tiriamąjį tirpalą įvesti kiek hidroksilamino chlorido - $NH_2OH.HCl$ ir, pridėjus tiek amoniako, kad tirpalas būtų tik silpnai rūgščios reakcijos, visa pašildyti; hidroksilamino*) poveikiu geležis(III) duodasi čia redukuojama iki geležies(II) ir tuomet jau nekliudo reakcijai su bario druska.

§ 725. Švino druskų veikimas.— Išskiria baltas nuosėdas (žiūr. § 130), kurios menkai tetirpsta vandeny**) ir prask. sieros rūgšty, bet ištirpsta amonio acetate, tartrate, konc. šarmuose, konc. azoto rūgšty.

§ 726. Netirpių sulfatų suardymas. — Netirpūs sulfatai gali būti suardyti, jei bus virinami su konc. sodos tirpalu; bario sulfato esant, virinimas reikia pakartoti keletą sykių (žiūr. § 453). Sulfatai dar greičiau duodasi suardomi, kai jie yra lydomi su natrio ir kalio karbonato mišiniu; lydymo operacija tenka atlikti pagal § 719 (iii) nurodymus.

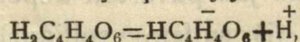
VYNUOGIŲ RŪGŠTIS - $H_2C_4H_4O_6$, TARTRATAI.

§ 727. (i) Bevandenė vynuogių rūgštis - $H_2C_4H_4O_6$ yra kristalinės masės pavidalu; lydosi 170^0 C.

(ii) Vynuogių rūgštis - $H_2C_4H_4O_6$ yra vidutiniško stiprumo dihidrinė rūgštis**); jos druskos būna arba normalūs tartratai (sakysime, $Na_2C_4H_4O_6$), arba hidrotartratai (sakysime, $NaHC_4H_4O_6$).

*) Savaime suprantama, hidroksilamino chloridas turi būti atpalaiduotas nuo sieros rūgšties pėdsakų.

**) Elektrolitinei disociacijai pirmojoj stadijoj:

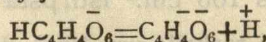


$$H_2C_4H_4O_6 = HC_4H_4\bar{O}_6 + \overset{+}{H},$$

atatinkama konstanta yra:

$$\frac{[HC_4H_4\bar{O}_6] \cdot [\overset{+}{H}]}{[H_2C_4H_4O_6]} = \text{const.} = 9{,}7.10^{-4}.$$

O disociacijai antroj stadijoj:



$$HC_4H_4\bar{O}_6 = C_4H_4\bar{\bar{O}}_6 + \overset{+}{H},$$

atatinkama konstanta yra kiek mažesnė, būtent:

$$\frac{[C_4H_4\bar{\bar{O}}_6] \cdot [\overset{+}{H}]}{[HC_4H_4\bar{O}_6]} = \text{const.} = 2{,}9.10^{-5}.$$

(iii) Vynuogių rūgštis pasižymi savo palinkimu sudaryti *kompleksinius* junginius. Savaime suprantama, kad šios priežasties dėliai, *veikiant metalų druskas vynuogių rūgštimi* ir, bendrai, *tartratais, pranyksta metalų jonai*. Taip, antai, vario sulfato ir vynuogių rūgšties mišinys, šarmų veikiamas, jau nebeišskiria vario hidroksido (event. vario oksido) nuosėdų, kadangi čia susidaro kompleksinių jonų - $[Cu(\overline{C_4H_2O_6})_2]$.

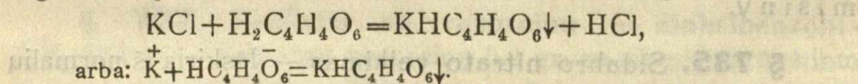
§ 728. Tirpingumas.— Natrio hidrotartratas - $NaHC_4H_4O_6$ ir kalio, natrio normalūs tartratai — $Na_2C_4H_4O_6$, $K_2C_4H_4O_6$ gerai tirpsta vandeny, o kalio ir amonio hidrotartratai - $KHC_4H_4O_6$, $[NH_4]HC_4H_4O_6$ — blogai. Kitų metalų tartratai tirpsta, bendrai imant, blogai; tačiau, esant vynuogių rūgšties ar šarmingųjų metalų tartratų pertekliui, pigiai gali susidaryti kompleksinių junginių, kurie dažnai jau yra tirpūs junginiai.

§ 729. Kaitros veikimas.— (i) *Palaida vynuogių rūgštis* - $C_4H_6O_6$, kaitinama, iš pradžių lydosi, o paskui susiskaido, *palikdama anglį ir paleisdama prisvilusio cukraus kvapo garus*.

(ii) *Amonio tartratas*, kaitinamas, *palieka* tik *anglį*, o *metalų tartratai*, kaitinami, pavirsta karbonatais (K, Na, Ba), oksidais (Ca, Mg), palaidais metalais (Ag, Ni, Co, Fe) ir *palieka*, be to, *anglį*.

§ 730. Konc. sieros rūgšties veikimas. — Kaitroj paverčia vynuogių rūgštį derva ir anglimi, išskirdama CO ir CO_2.

§ 731. Kalio druskų veikimas.— Šaltuose acto rūgštimi *parūgštintuose* tartratų tirpaluose (taip pat ir vynuogių rūgšties tirpale) padaro baltų kristalinių nuosėdų:



$$KCl + H_2C_4H_4O_6 = KHC_4H_4O_6\downarrow + HCl,$$

arba: $\overset{+}{K} + HC_4H_4\overset{-}{O_6} = KHC_4H_4O_6\downarrow$.

Nuosėdų savybės. — (i) Nuosėdos, atsipalaiduojančios rūgšties veikiamos, iš dalies ištirpsta, todel hidrogeno jonų koncentracijai - $[\overset{+}{H}]$ sumažinti reikia pridėti ir natrio acetato*).

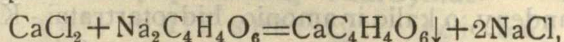
*) Dideli acetato kiekiai būtų čia nepageidaujami ,todel tiriamasis tirpalas turi būti iš pradžių neutralizuotas druskos rūgštimi ir tik paskui kiek parūgštintas acto rūgštimi.

(ii) Nuosėdos ištirpsta, jei pridėta šarmų ar sodos iki neutralios ar šarmingos reakcijos, nes tuomet pasidaro tirpūs normalūs tartratai — $K_2C_4H_4O_6$, $NaKC_4H_4O_6$.

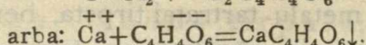
(iii) Nuosėdos gana menkai tetirpsta šaltam vandeny (100 cm.³ ištirpsta 0,65 gr.), o karštam vandeny tirpingumas yra daug geresnis; reakcija, bendrai imant, nėra jautri.

P a s t a b a.— Nuosėdų susidarymas įvyksta iš lėto, greičiau — trinant stikline lazdele mėgintuvėlio sieneles.

§ 732. Kalcio chlorido veikimas.— Išskiria iš normalių tartratų tirpalo baltas nuosėdas:



$$CaCl_2 + Na_2C_4H_4O_6 = CaC_4H_4O_6\downarrow + 2NaCl,$$



arba: $\overset{++}{Ca} + \overset{--}{C_4H_4O_6} = CaC_4H_4O_6\downarrow$.

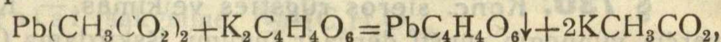
P a s t a b a.— (i) Nuosėdų pagaminti reikalingas yra k a l c i o c h l o r i d o p e r t e k l i u s.

(ii) Nuosėdos*) ištirpsta net ir acto rūgšty (skirtumas tarp $CaC_4H_4O_6$ ir CaC_2O_4), taip pat ir amonio druskų pertekliuj.

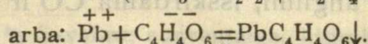
(iii) Svarbu pažymėti, kad $Ca(OH)_2$ ar $CaSO_4$ tirpalas sunkiai tepadaro nuosėdų tartrato tirpaluose.

§ 733. Bario chlorido veikimas.— Veikia panašiu būdu, kaip ir kalcio chloridas.

§ 734. Švino acetato veikimas.— Išskiria iš normalių tartratų tirpalo baltas nuosėdas:



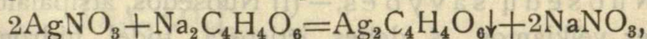
$$Pb(CH_3CO_2)_2 + K_2C_4H_4O_6 = PbC_4H_4O_6\downarrow + 2KCH_3CO_2,$$



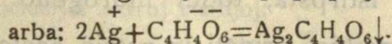
arba: $\overset{++}{Pb} + \overset{--}{C_4H_4O_6} = PbC_4H_4O_6\downarrow$.

P a s t a b a.— Nuosėdos tirpsta acto rūgšties pertekliuje, be to, jos t i r p s t a a m o n i o t a r t r a t o i r a m o n i a k o m i š i n y.

§ 735. Sidabro nitrato veikimas.— Išskiria iš normalių tartratų tirpalo baltas (varškės pavidalu) nuosėdas:



$$2AgNO_3 + Na_2C_4H_4O_6 = Ag_2C_4H_4O_6\downarrow + 2NaNO_3,$$



arba: $2\overset{+}{Ag} + \overset{--}{C_4H_4O_6} = Ag_2C_4H_4O_6\downarrow$.

N u o s ė d ų s a v y b ė s.— Ištirpsta azoto rūgšty, amoniake ir, be to, šarmingųjų metalų ar amonio tartratų pertekliuje.

*) Vandens 100 cm.³ $CaC_4H_4O_6$ ištirpsta 0,02 gr.

§ 736. Sidabro veidrodžio reakcija.— Atsargiai šildant sidabro tartrato tirpalą amoniake, pasidaro palaido sidabro, kuris ant stiklo paviršiaus gali sudaryti veidrodį.

Reakcijos atlikimas. — I. Variantas. — Pila neutralų tartrato tirpalą į gerai išvalytą chromo rūgšties mišiniu ir perplautą alkoholiu mažą mėgintuvėlį, prideda sidabro nitrato ir ištirpina pasidariusias nuosėdas mažiausiame praskiesto amoniako kieky (amoniako reikia pilti lašais, gerai suplakant dirbamąjį mišinį). Dabar mėgintuvėlį įstato į vandenį 70° C temperatūros. Kuriam laikui praslinkus, redukuotas sidabras išsiskiria, tartrato esant, ant mėgintuvėlio sienelių.

II. Variantas.— Tartrato tirpalo 1 lašas suleidžiamas ant gerai išvalyto (chromo rūgšties mišiniu ir, toliau, alkoholiu) laikrodžio stiklo su konc. amoniako 1 lašu ir paskui su 1 lašu sidabro nitrato tirpalu (0,1-N—0,01-N). Dabar visa dedama ant vandens pirties ir garinama sausai. Ilgiau šildant liekanas (arti 10 minučių), atsiranda, tartrato esant, redukuoto sidabro; žiūrint iš kitos stiklo pusės, jis turi veidrodžio pavidalą.

Pastaba.— (i) Reakcija yra gana jautri, tačiau čia kliudo kai kurios rūgštys. Joms pašalinti nusodina vynuogių rūgštį tokiu būdu, kad iš pradžių veikia konc. tiriamąjį tirpalą kietu kalio karbonatu - K_2CO_3, pridėdami jo iki šarmingos reakcijos, o paskui pila konc. acto rūgšties iki silpnai rūgščios reakcijos *). Jei tokiomis sąlygomis nuosėdų vis delto nepasidarytų, dar gi trinant sieneles stikline lazdele, reikia pripilti truputį alkoholio; tuomet ir labai maži vynuogių rūgšties kiekiai išeina kalio hidrotartrato nuosėdomis, o kenksmingos rūgštys lieka tirpale**).

§ 737. Reakcija su rezorcinu (m-dioksibenzolu - $C_6H_4(OH)_2$).— Suleidžia rezorcino 0,2 gr. su silpnai parūgštinto sieros rūgštimi tiriamojo tirpalo 5 cm.^{3} ir atsargiai pila (mėgintuvėlio sienelėmis ar pipete) mišinio apačion konc. sieros rūgšties 10 cm.^{3}; dabar labai švelniai šildo konc. sieros

*) Pasidaręs iš pradžių tirpus normalus kalio tartratas - $K_2C_4H_4O_6$ turi būti paverstas netirpiu kalio hidrotartratu - $KHC_4H_4O_6$.

**) Boro rūgšties esant, vynuogių rūgštis sakytomis sąlygomis vis delto gali likti tirpale.

rūgšties sluoksnį, bet ne dviejų skystimų susidūrimo zoną; tartrato esant, atsiranda raudonas žiedas*).

Reakcijos jautrumas.— Dar esant vynuogių rūgšties 1 mgr., reakcija yra ryški.

Pastaba.— Reakcijai kliudo jonai $\overline{\overline{CO_3}}$, $\overline{\overline{S}}$, $\overline{J}$, $\overline{Br}$, taigi, jie turi būti pašalinti; taip pat turi būti pašalinti ir ksidatoriai (HNO_2, HNO_3 ir t.t.), sakysime, virinant tirpalą su $NaHSO_3$ ir druskos rūgštimi (dar geriau, paleidus SO_2 dujų srovę į karštą parūgštintą tirpalą).

§ **738.** Kalio permanganato-$KMnO_4$ veikimas.— Praskiestas ($C_4H_6O_6$ 1—10 mgr. tirpalo 5 cm.^{3}) tartrato tirpalas, parūgštintas sieros rūgštimi, ryškiai panaikina $KMnO_4$ spalvą, tik karštas būdamas; stipriau konc. vynuogių rūgšties ($C_4H_6O_6$ 100 mgr. tirpalo 5 cm.^{3}) tirpalas gali panaikinti $KMnO_4$ spalvą, ir šaltas būdamas. Šiuo atveju jis laikosi lygiai taip pat, kaip ir rūgštymų rūgštis.

TREČIOJI RŪGŠČIŲ BEI ANIONŲ GRUPĖ — CHLORIDAS - $\overline{Cl}$, BROMIDAS - $\overline{Br}$, JODIDAS - $\overline{J}$, GELEŽIES(II) HEKSACIANIDAS - $[Fe(CN)_6]^{----}$, GELEŽIES(III) HEKSACIANIDAS - $[Fe(CN)_6]^{---}$, TIOCIANATAS - $\overline{CNS}$.

DRUSKOS RŪGŠTIS - HCl, CHLORIDAI.

§ **739.** (i) Bevandenė druskos rūgštis yra bespalvės dujos (virimo temper.—85° C), gailaus kvapo; šios dujos labai gerai tirpsta vandeny, ore rūksta, taip pat rūksta ir jos koncentruotieji vandeniniai tirpalai.

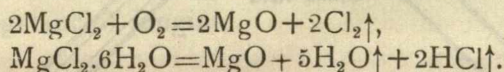
(ii) Vandeniniai druskos rūgšties tirpalai, virinami ilgesnį laiką, pasiekia galų gale 20,24% koncentracijos, ir tuomet visas tirpalas verda pastovioj 110° C temperatūroj, lyg jis būtų gryna substancija (žiūr. § 75).

*) Jei drauge buvo ir rūgštymų rūgšties, tai konc. sieros rūgšties ir dirbamojo mišinio susidūrimo zonoj atsiranda mėlynas žiedas (žiūr. § 698).

(iii) Druskos rūgštis yra labai stipri rūgštis, kuri, ištirpusi vandeny, puikiai disociuojasi į jonus $\overset{+}{H}$ ir $\overset{-}{Cl}$.

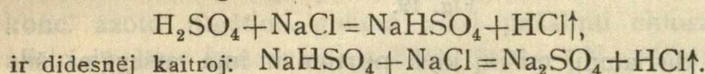
§ **740.** Tirpingumas. — Tik sidabro, gyvsidabrio(I) ir vario(I) chloridai (AgCl, Hg_2Cl_2, Cu_2Cl_2) labai menkai tetirpsta vandeny; be to, švino chloridas - $PbCl_2$ tik pusėtinai tetirpsta šaltam vandeny, o bismuto chloridas - $BiCl_3$ bei stibio chloridas - $SbCl_3$ pavirsta praskiestuose tirpaluose oksidruskėmis, kurios jau menkai tetirpsta vandeny. Šiaip chloridai yra tirpūs junginiai.

§ **741.** Kaitros veikimas.— Tokie, antai, chloridai, kaip NaCl, KCl, $BaCl_2$, AgCl, kaitinami, mažai duodasi suardomi, o kiti chloridai, ypač dar oro oksigeno ar kristalizacijos vandens veikiami, susiskaido; pavyzdžiui:



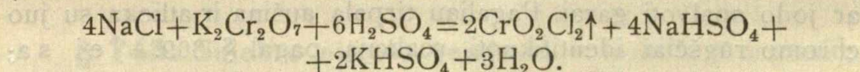
$$2MgCl_2+O_2=2MgO+2Cl_2\uparrow,$$
$$MgCl_2.6H_2O=MgO+5H_2O\uparrow+2HCl\uparrow.$$

§ **742.** Konc. sieros rūgšties veikimas.— Kaitroj, o iš dalies jau paprastoj temperatūroj išskiria iš chloridų palaidą druskos rūgštį:



$$H_2SO_4+NaCl=NaHSO_4+HCl\uparrow,$$
ir didesnėj kaitroj: $NaHSO_4+NaCl=Na_2SO_4+HCl\uparrow.$

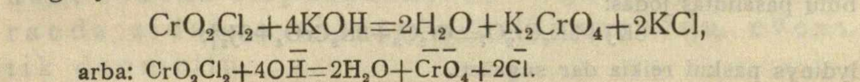
§ **743.** Konc. sieros rūgšties ir sauso kalio dichromato - $K_2Cr_2O_7$ mišinio veikimas. — Sausas metalo chloridas, sumaišytas su sausu kalio dichromatu - $K_2Cr_2O_7$ ir paskui su konc. sieros rūgštimi, kaitroj daro chromo(VI) oksichlorido (chromilo chlorido) - CrO_2Cl_2:



$$4NaCl+K_2Cr_2O_7+6H_2SO_4=2CrO_2Cl_2\uparrow+4NaHSO_4+$$
$$+2KHSO_4+3H_2O.$$

Chromo(VI) oksichlorido - CrO_2Cl_2 savybės.— (i) CrO_2Cl_2 yra lakus skystimas virimo temp. 116,7° C.

(ii) CrO_2Cl_2, vandens veikiamas, pigiai duodasi hidrolizuojamas ir tuomet išskiria chromo rūgštį; dar greičiau CrO_2Cl_2 reaguoja su šarmais ar amoniaku:



$$CrO_2Cl_2+4KOH=2H_2O+K_2CrO_4+2KCl,$$
arba: $CrO_2Cl_2+4\overline{OH}=2H_2O+\overline{\overline{CrO_4}}+2\overline{Cl}.$

R e a k c i j o s a t l i k i m a s. — Gerai sutrintos sausos tiriamos substancijos ir sauso kalio dichromato mišinį (1 : 1) *) deda į nedidelį sausą mėgintuvėlį, pila dar konc. sieros rūgšties keletą lašų ir greitai užkemša mėgintuvėlį kamščiu su vedamuoju vamzdeliu, kurio antras galas įeina pagal Fig. 19 schemą į kitą mėgintuvėlį su labai praskiestu (0,01—0,005-N) šarmų ar amoniako tirpalu. Pažymėtina, kad ir vedamasis vamzdelis, ir kamštis turi būti visai sausi; be to, patartina parafinuoti tą dalį kamščio, kuri įeina į mėgintuvėlį, kad kamščio paviršiuje neįvyktų, organiniams junginiams veikiant, chromo(VI) oksichlorido susiskaidymas.

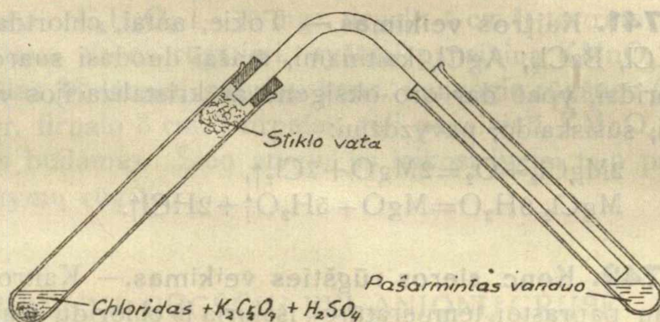
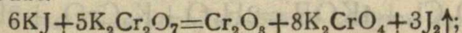


Fig. 19.

Dabar dirbamąjį mišinį kiek purtina ir ima atsargiai šildyti, vengdami smarkios reakcijos; reakcijai besibaigiant, šildo stipriau, bet taip, kad purkšmenos iš šildomojo mėgintuvėlio jokiu būdu nepakliūtų į vandeninį šarmų ar amoniako tirpalą. Purkšmenoms sulaikyti galima pavartoti (visai maža!) stiklinės vatos ar asbesto. Kai destiliacija jau užbaigta, tirpalą su destiliatu paparūgština prask. sieros rūgštimi ir virina, kol nustos ėję bromo ar jodo spalvoti garai. Pagaliau tirpalą aušina ir atlieka su juo chromo rūgščiai identifikuoti reakciją pagal § 369. J e i s a k y t o j i i d e n t i f i k a c i j o s r e a k c i j a d u o t ų t e i g i a m ų j ų r e z u l t a t ų, t a i r o d y t ų t i r i a m o j o j s u b s t a n c i j o j c h l o r i d o b u v u s (juk destiliate chromo rūgšties galėjo atsirasti tik iš chromo(VI) oksichlorido - CrO_2Cl_2, vadi-

*) Toksai mišinys naudinga yra sulydyti porcelenos tigly; tuo būdu būtų pašalintas jodas:



$$6KJ + 5K_2Cr_2O_7 = Cr_2O_3 + 8K_2CrO_4 + 3J_2\uparrow;$$

lydinys paskui reikia dar sugrūsti.

nasi, tik tuo atveju, iei dirbamame mišiny iš tikrųjų buvo chlorido).

P a s t a b a.— (i) Reakcija kartais duoda teigiamųjų nurodymų, ir nėsant chloridų; tai gali įvykti, esant chloratų, perchloratų ir kai kurių kitų chloro junginių.

(ii) Reakcija nėra labai jautri nes:

a) sakytomis sąlygomis gali pasidaryti ne tik chromo(VI) oksichlorido - CrO_2Cl_2, bet iš dalies ir palaido chloro - Cl_2;

b) jei tiriamoj substancijoj buvo daug nitrito, nitrato, chlorato, tai gali ir visai nepasidaryti chromo(VI) oksichlorido - CrO_2Cl_2.

c) AgCl, Hg_2Cl_2, $HgCl_2$ menkai tededasi čia į reakciją.

(iii) Jei tiriamoj substancijoj liko jodo, destiliato negalima rinkti į amoniako tirpalą, nes tuomet gali susidaryti nepastovaus (sprogstančio) junginio.

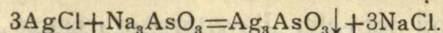
§ 744. Azoto rūgšties veikimas.— Konc. azoto rūgštis (didesnės, kaip 4-N koncentracijos) oksiduoja druskos rūgštį iki palaido chloro - Cl_2, iš dalies paversdama jį nitrozilo chloridu - NOCl; taigi, pakartotinai garinant metalų chloridus su konc. azoto rūgštimi, galima visai pašalinti chloras. Bet jei azoto rūgšties koncentracija būtų tik 2—4-N, palaido chloro-Cl_2 mažai tepasidaro, o nitrozilo chlorido ir visai neatsiranda; kitaip sakant, 2—4-N azoto rūgštis nesuardo chloridų (skirtumas tarp chloridų iš vieno šono ir bromidų, jodidų, cianidų iš kito šono).

Pastaba.— Konc. azoto rūgšties ir konc. druskos rūgšties mišinys (1:3) žinomas yra aqua regia pavadinimu (žiūr. § 4e)).

§ 745. Sidabro nitrato veikimas.— Išskiria iš neutralių ar rūgščių chlorido tirpalų baltas nuosėdas (žiūr. § 91); atliekant reakciją, patartina šarmingas ar neutralus tiriamas tirpalas pirmiau kiek p a r ū g š t i n t i p r a s k. a z o t o r ū g š t i m i.

P a s t a b a.— Sidabro chloridas - AgCl ištirpsta, kaip tai nurodyta § 91, amoniake ir amonio karbonate. P a r ū g š t i n a n t t o k i u s t i r p a l u s a z o t o r ū g š t i m i, v ė l a t s i r a n d a s i d a b r o c h l o r i d o - AgCl n u o s ė d ų, e v e n t. t i k d r u m z l i ų.

§ **746. Natrio arsenito - Na_3AsO_3 veikimas.** — Natrio arsenito - Na_3AsO_3 tirpalas (šarmingas) suardo sidabro chloridą - AgCl:



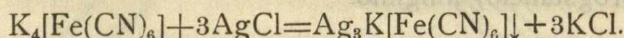
$$3AgCl+Na_3AsO_3=Ag_3AsO_3\downarrow+3NaCl.$$

P a s t a b a. — (i) Sidabro arsenito - Ag_3AsO_3 nuosėdos ištirpsta natrio arsenito - Na_3AsO_3 pertekliuj: susidaro tirpių kompleksinių junginių.

(ii) S i d a b r o b r o m i d a s b e i j o d i d a s n e s i d e d a r e a k c i j o n s u n a t r i o a r s e n i t u - Na_3AsO_3.

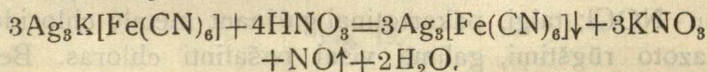
R e a k c i j o s a t l i k i m a s. — Gerai perplautas vandeniu sidabro chlorido - AgCl nuosėdas suplaka su natrio arsenito - Na_3AsO_3 šarmingu tirpalu (NaH_2AsO_3+NaOH perteklius) ir, kuriam laikui praslinkus, mišinį filtruoja. Filtratą dabar parūgština azoto rūgštimi ir paskui dar suleidžia su sidabro nitratu. C h l o r i d o e s a n t, a t s i r a n d a b a l t ų d r u m z l i ų (AgCl).

§ **747.** Kalio geležies(II) heksacianido - $K_4[Fe(CN)_6]$ veikimas. — Kalio geležies(II) heksacianido tirpalas suardo sidabro chloridą:



$$K_4[Fe(CN)_6]+3AgCl=Ag_3K[Fe(CN)_6]\downarrow+3KCl.$$

Pasidaręs čia sidabro kalio geležies(II) heksacianidas yra baltos spalvos netirpus junginys, kuris duodasi konc. azoto rūgšties oksiduojamas:



$$3Ag_3K[Fe(CN)_6]+4HNO_3=3Ag_3[Fe(CN)_6]\downarrow+3KNO_3 +NO\uparrow+2H_2O.$$

O s i d a b r o g e l e ž i e s (I I I) h e k s a c i a n i d a s - $Ag_3[Fe(CN)_6]$ y r a r y š k i a i r a u d o n a i o r a n ž i n ė s s p a l v o s netirpus junginys.

P a s t a b a. — Sidabro cianidas bei tiocianatas laikosi čia panašiai, kaip ir sidabro chloridas, b e t s i d a b r o b r o m i d a s b e i j o d i d a s n e s i d e d a r e a k c i j o n s u k a l i o g e l e ž i e s(II) h e k s a c i a n i d u.

R e a k c i j o s a t l i k i m a s. — Suleidžia tiriamąjį tirpalą su prask. azoto rūgštimi ir paskui su sidabro nitratu, pasidarusias nuosėdas nufiltruoja ir gerai perplauna vandeniu, s i d a b r o n i t r a t o p ė d s a k a m s p a š a l i n t i (perplaunamojo vandens paskutinė porcija neturi duoti jokių drumzlių su druskos rūgštimi). Perplautas nuosėdas veikia ant filtro šaltu kalio geležies(II) heksacianidu - $K_4[Fe(CN)_6]$ (pakartotinai), paskui plauna reakcijos produktą vandeniu, n e s u n a u d o t a m k a l i o g e l e ž i e s(II) h e k s a c i a n i d u i - $K_4[Fe(CN)_6]$ p a š a l i n t i, ir pagaliau lie-

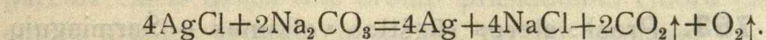
kanas apipila ant filtro konc. azoto rūgštimi. Jei anksčiau sakytose nuosėdose tikrai buvo sidabro chlorido-$AgCl$, tai čia atsiranda raudonai oranžinės spalvos dėmių.

§ 748. Oksidatorių veikimas.— Ištisa eilė oksidatorių, kaip, antai: MnO_2, $K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$ ir t. t., oksiduoja rūgščiame tarpe chloridus iki palaido chloro-Cl_2, tačiau tai įvyksta tik tam tikromis temperatūros ir koncentracijos atžvilgiu sąlygomis. Bendrai imant, chloridai daug menkiau tesiduoda oksiduojami, negu bromidai, jodidai.

Pavyzdys.

Suleidus neutralaus tiriamojo tirpalo 5 cm.^{3} su 3-N sieros rūgšties 0,5 cm.^{3} ir paskui su 0,1-N kalio permanganato-$KMnO_4$ 2 lašais, raudonai violetinė kalio permanganato spalva nepranyksta nei šaltam, nei šiltam skystime, net ir tuomet, kai jame būtų iki 100 mgr. chloro (chlorido jono-$\bar{Cl}$ pavidalu*).

§ 749. Netirpaus chlorido (AgCl) suardymas. — (i) Netirpus chloridas galima suardyti, lydant su kalio karbonato ir natrio karbonato mišiniu. Lydymas galima atlikti porcelenos tigly:



$$4AgCl+2Na_2CO_3=4Ag+4NaCl+2CO_2\uparrow+O_2\uparrow.$$

Gautasis lydinys tenka paskui veikti karštu vandeniu, kuris ištirpina natrio chloridą-$NaCl$ ir palieka metalinį sidabrą nuosėdose.

Pastaba.— Sidabro chloridas šiek tiek duodasi suardomas ir tuomet, kai jis bus virinamas su sodos tirpalu; tačiau toji priemonė yra čia, sulyginant, mažai veikli.

(ii) Labai patogu yra suardyti netirpus sidabro chloridas metaliniu cinku (žiūr. § 98). Šiam reikalui netirpią substanciją ($AgCl$) paliečia (prispaudžia) metalinio cinko gabalėliu ir paskui dar užpila labai praskiesta (0,1 — 0,01-N) sieros rūgštimi. Kuriam laikui (valandai ar daugiau) praslinkus, liekanas nufiltruoja ir, tokiu būdu, filtrate gauna cinko chlorido-$ZnCl_2$.

*) Jodidai, bromidai sakytomis sąlygomis tuojau suardo permanganato spalvą.

HIDROBROMIDAS - HBr, BROMIDAI.

§ **750.** (i) Hidrobromidas - HBr yra bespalvės dujos (virimo temp.—68,7°C), kurios labai gerai tirpsta vandeny ir rūksta ore.

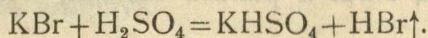
(ii) Vandeniniai hidrobromido - HBr tirpalai (ar tai koncentruotieji, ar tai praskiestieji), virinami ilgesnį laiką, pasiekia galų gale 48% koncentracijos, ir tuomet visas tirpalas verda pastovioj 126°C temperatūroj, lyg tai būtų gryna substancija.

(iii) Hidrobromidas - HBr yra labai stipri rūgštis, vadinasi, ištirpusi vandeny, ji puikiai disociuojasi į jonus $\overset{+}{H}$ ir $\overset{-}{Br}$.

§ **751.** Tirpingumas. — Tik sidabro bromidas - AgBr neitrpsta nei vandeny, nei rūgštyse; kai kurie kiti bromidai, kaip, antai, Hg_2Br_2, Cu_2Br_2, netirpsta vandeny, bet ištirpsta aqua regia*). O šiaip bromidų daugelis yra tirpūs junginiai.

§ **752.** Kaitros veikimas.— Metalų bromidai, kaitinami ore, laikosi taip pat, kaip ir chloridai, tik jie dar lengviau duodasi oro oksigeno oksiduojami iki Br_2; NaBr, KBr vis delto rodo kaitroj gana didelį pastovumą.

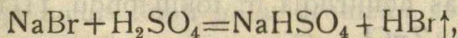
§ **753.** Prask. sieros rūgšties veikimas.— Šarmingųjų metalų bromidų ir prask. sieros rūgšties mišinys, šildomas, atpalaiduoja hidrobromidą - HBr:



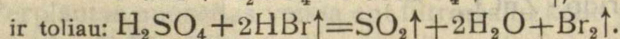
$$KBr + H_2SO_4 = KHSO_4 + HBr\uparrow.$$

Pastaba. — Šarmingųjų metalų chloridai tokios reakcijos visai nedaro, jei tik sieros rūgšties koncentracija būtų 0,1-N; labai nedaug teatsipalaiduoja druskos rūgšties iš chloridų net ir tuomet, kai chloridai būtų išgarinami su 2-N H_2SO_4 iki tirpalo pusės tūrio.

§ **754.** Konc. sieros rūgšties veikimas. — Išskiria iš visų bromidų hidrobromido - HBr ir palaido bromo - Br_2 mišinį (išimtį sudaro sidabro bromidas - AgBr); taip, antai:



$$NaBr + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HBr\uparrow,$$

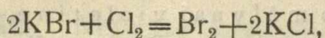


ir toliau: $H_2SO_4 + 2HBr\uparrow = SO_2\uparrow + 2H_2O + Br_2\uparrow$.

*) Tarp kita ko tik pusėtinai tetirpsta $PbBr_2$, $HgBr_2$: 15° — 18°C vandens 100 cm.³ ištirpsta $PbBr_2$ 0,7 gr., $HgBr_2$ 2 gr.

§ 755. Sidabro nitrato veikimas.— Išskiria gelsvas nuosėdas (žiūr. § 92, § 95).

§ 756. Palaido chloro - Cl_2 veikimas.— Rūgščiame ar neutraliame tarpe atpalaiduoja bromą - Br_2 iš bromidų, kad ir netirpių; taip, antai:



$$2KBr + Cl_2 = Br_2 + 2KCl,$$

arba: $2\bar{Br} + Cl_2 = Br_2 + 2\bar{Cl}$.

Reakcijos atlikimas. — Tiriamąjį tirpalą neutralizuoja ar parūgština iki silpnai rūgščios reakcijos, suleidžia su 1 — 2 $cm.^3$ anglies 2-sulfido - CS_2 ar chloroformo - $CHCl_3$ ir paskui pila lašais chloro vandens, visa gerai suplakdami. Bromo esant, anglies 2 - sulfido ar chloroformo sluoksnis*) nusidažo rusvai geltona spalva.

Pastaba. — (i) Anglies 2-sulfidas - CS_2 ar chloroformas - $CHCl_3$ ekstraguoja palaidą bromą iš jo vandeninio tirpalo.

(ii) Chloro vandens perteklius šiek tiek pakeičia anglies 2 - sulfido ar chloroformo sluoksnio spalvą; reagento labai didelio pertekliaus poveikiu kalbamoji spalva virsta nešvariai geltona. Bromo spalvos nublukimas pareina čia iš dalies nuo bromo praskiedimo chloru (susidaro chloro tirpalas brome); be to, čia, tur būt, susidaro dar junginio BrCl.

(iii) Tiosulfatai, sulfitai ir kiti reduktoriai kliudo sakytai reakcijai, taigi, jie turi būti pašalinti.

§ 757. Oksidatorių veikimas.— Tokie, antai, oksidatoriai, kaip kalio permanganatas - $KMnO_4$, kalio dichromatas - $K_2Cr_2O_7$, amonio persulfatas - $[NH_4]_2S_2O_8$ rūgščiame tarpe, o paskui ir azoto rūgštis oksiduoja bromidus iki palaido bromo.

Pastaba.— Svarbu pažymėti, kad oksidacija vyksta čia geriau, kaip chloridų atveju. Taip, antai, bromidai galima oksiduoti, pavartojus 2-N HNO_3 ar 1% $KBrO_3$ + + 2-N H_2SO_4, $PbO_2 + CH_3CO_2H$ šiltus mišinius (skirtumas tarp bromidų iš vieno šono ir chloridų iš kito šono).

---

*) Jei, smarkiai suplakus dirbamąjį mišinį, susidarytų emulsijos, reikia palaikyti jis 1—2 min. ir švelniai papurtinti, kad maži lašeliai susitelktų.

§ 758. Reakcija su Schiff'o reagentu. — Schiff'o reagentas*), palaido bromo-Br_2 veikiamas, įgauna mėlynai violetinę spalvą.

Reakcijos atlikimas. — Tiriamąjį tirpalą (bromidą) suleidžia mėgintuvėly su tinkamu oksidatoriu ($KMnO_4+H_2SO_4$, $K_2Cr_2O_7+H_2SO_4$ ir t. t.), viršutinėj mėgintuvėlio daly pakabina suvilgytą Schiff'o reagentu popierėlį ir laiko visa 4—10 min. Palaidam bromui paveikus, popierėlis nusidažo mėlynai violetine spalva.

Jautrumas. — Jau 0,01 mgr. bromo užtenka ryškiems nurodymams gauti. Reakcija tinka bromidui aptikti ir tuomet, kai jo esti drauge su jodidais, chloridais; tačiau chloridai kartais gali čia sukliudyti.

Pastaba. — Reakcija turi būti atliekama paprastoj (kambario) temperatūroj; svarbu, be to, kad popierėlis būtų visą laiką drėgnas: popierėliui džiūstant, gali atsirasti raudona spalva, ir bromo nėsant.

§ 759. Reakcija su m-fenileno diaminu. — Palaidas bromas-Br_2 dedasi į reakciją su m-fenileno diaminu, sudarydamas 2, 4, 6-tribromo-fenileno diamino baltas nuosėdas.

Reakcijos atlikimas. — Į mažą porcelenos tiglį deda kiek tiriamos substancijos, paskui oksidatoriaus (2-N — 4-N HNO_3, $KMnO_4+H_2SO_4$, $K_2Cr_2O_7+H_2SO_4$, $[NH_4]_2S_2O_8+H_2SO_4$) ir tuojau apvožia tiglį stikline plokštele, kurios apatiniame paviršiuje uždėtas m-fenileno diamino hidrochlorido 10 — 20% vandeninio tirpalo lašas. Dabar visa labai atsargiai šildo. Palaidam bromui atsiradus ir paveikus reagentą, pasidaro baltų nuosėdų.

Jei drauge su bromidu būtų daug jodido, naudinga pirmiau kiek pašildyti atdaras porcelenos tiglis su mišiniu, jodui (nors ir ne visam) pašalinti ir tik po to apvožti tiglis stikline plokštele su reagento lašu. To nepadarius, t. y. nepašalinus didesnės jodo dalies, sublimuoto jodo kristalai užteršia reagento lašą, ir tos priežasties dėliai reakcija nustoja buvusi labai jautri.

Jautrumas. — Jau 0,02 mgr. bromo 1 cm.^{3} tiriamojo tirpalo duoda ryškių nurodymų.

Pastaba. — (i) Reakcijos jautrumas gali būti pakeltas, ekstraguojant bromą chloroformu. Šiam reikalui tiriamąją substanciją suleidžia mėgintuvėly su $KMnO_4$ bei sieros rūgštimi ir kiek šildo. Dabar visa aušina, suleidžia su chloroformu (keletu lašų) ir suplaka; paskui chloroformo tirpalą nupila į tiglį, prideda keletą lašų alkoholinio potašo (K_2CO_3 tirpalo**) ir visa sausai išgarina. Su liekanomis atlieka reakciją bromui identifikuoti.

(ii) Jei jodo drauge su bromu būtų labai daug, tuomet, šildant atvirame tigly dirbamąjį mišinį jodui pašalinti, išeina į orą drauge su

*) Reagento paruošti ištirpina fuchsino 1 gr. vandens 1 litre ir į tirpalą prileidžia tiek SO_2-dujų, kad pranyktų raudona spalva. Reagentas nėra labai pastovus.

**) Tai daroma palaidam bromui - Br_2 surišti.

jodu dalis bromo. Ryšiumi su šiuo ryškiai reakcijai gauti reikia, pertekliui jodo esant, turėti bromo kiek daugiau, būtent, 1 cm.[3] tiriamojo tirpalo ne mažiau, kaip 2 mgr.

(iii) Reakcijai nekliudo HCN, NO_2 SO_3, SO_2, HCl, HCH_3CO_2, NH_3, H_2S, chloridai ir jodidai; tik labai dideli jodido kiekiai, einant anksčiau padarytais nurodymais, mažina reakcijos jautrumą, taip pat labai dideli chlorido kiekiai būtų čia kenksmingi; tokiais atvejais galima sukoncentruoti bromas pagal skyriaus (i) nurodymus.

§ 760. Netirpių bromidų suardymas. — Sidabro bromido - AgBr suardymas galima atlikti pagal § 98 nurodymus. Be to, pažymėtina, kad sidabro bromidas - AgBr duodasi paverčiamas sidabro chloridu - AgCl, jei būtų ilgesnį laiką veikiamas aqua regia (žiūr. § 92).

HIDROJODIDAS - HJ, JODIDAI.

§ 761. (i) Hidrojodidas - HJ yra bespalvės dujos (virimo temp. — 35,7° C), kurios labai gerai tirpsta vandeny ir rūksta ore.

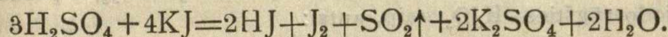
(ii) Vandeniniai hidrojodido - HJ tirpalai, virinami ilgesnį laiką, pasiekia galų gale 57% koncentracijos, ir tuomet visas tirpalas verda pastovioj 127° C temperatūroj, lyg tai būtų gryna substancija.

(iii) Hidrojodidas - HJ yra stipri rūgštis, kuri vandeniniame tirpale puikiai disociuojasi į jonus $\overset{+}{H}$ ir $\overset{-}{J}$.

§ 762. Tirpingumas.— Sidabro jodidas - AgJ netirpsta nei vandeny, nei rūgštyse. Kai kurie kiti jodidai kaip, antai, HgJ_2, Cu_2J_2 netirpsta vandeny, bet ištirpsta konc. rūgštyse. O šiaip metalų jodidų daugelis yra tirpūs junginiai*).

§ 763. Kaitros veikimas.— Visi jodidai, kaitinami ore, susiskaido ir atpalaiduoja jodą - J_2; sidabro ir gyvsidabrio jodidai sudaro čia išimtį.

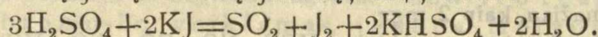
§ 764. Prask. sieros rūgšties ar prask. azoto rūgšties veikimas. — Jodidų ir prask. sieros rūgšties ar prask. azoto rūgšties mišinys, šildomas, pigiai išskiria palaidą jodą; taip, antai:



$$3H_2SO_4+4KJ=2HJ+J_2+SO_2\uparrow+2K_2SO_4+2H_2O.$$

*) PbJ_2 tik pusėtinai tetirpsta šaltame vandeny (žiūr. § 128).

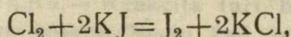
§ 765. Konc sieros rūgšties veikimas.— Išskiria, ypač kaitroj, palaidą jodą iš visų jodidų; taip, antai:

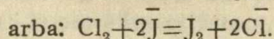

$$3H_2SO_4+2KJ=SO_2+J_2+2KHSO_4+2H_2O.$$

P a s t a b a. — Jodas čia išsiskiria violetinių garų pavidalu ir sudaro ant mėgintuvėlio sienelių tamsų sublimatą.

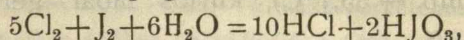
§ 766. Sidabro nitrato veikimas. — Išskiria geltonas nuosėdas*) (žiūr. § 93 ir § 95).

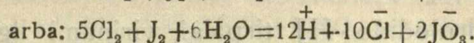
§ 767. Palaido chloro veikimas.— N e u t r a l i a m e ar r ū g š č i a m e t a r p e a t p a l a i d u o j a j o d ą i š j o d i d ų; taip, antai:


$$Cl_2+2KJ=J_2+2KCl,$$

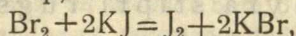

arba: $Cl_2+2\bar{J}=J_2+2\bar{Cl}.$

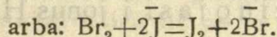
P a s t a b a.— Palaido c h l o r o p e r t e k l i u s pigiai o k s i d u o j a išsiskyrusį palaidą j o d ą i k i b e s p a l v ė s j o d o r ū g š t i e s - HJO_3 pagal schemą:


$$5Cl_2+J_2+6H_2O=10HCl+2HJO_3,$$


arba: $5Cl_2+J_2+6H_2O=12\overset{+}{H}+10\bar{Cl}+2\overline{JO_3}.$

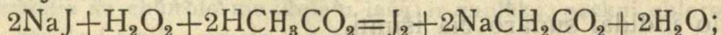
§ 768. P a l a i d o b r o m o v e i k i m a s.— N e u t r a l i a m e ar r ū g š č i a m e t a r p e a t p a l a i d u o j a j o d ą i š j o d i d ų; taip, antai:


$$Br_2+2KJ=J_2+2KBr,$$


arba: $Br_2+2\bar{J}=J_2+2\bar{Br}.$

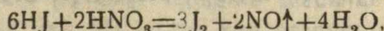
§ 769. Oksidatorių veikimas.— Visi tie oksidatoriai, kurie atpalaiduoja bromą iš bromidų, veikia, ir tai dar smarkiau, jodidus**). Be to, jodą atpalaiduoja čia ir tokie, antai, reagentai:

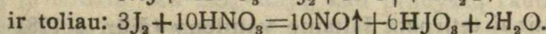
(i) š i l t o a c t o r ū g š t i e s i r h i d r o p e r o k s i d o m i š i n y s:


$$2NaJ+H_2O_2+2HCH_3CO_2=J_2+2NaCH_2CO_2+2H_2O;$$

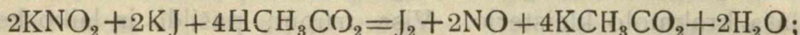
*) AgJ nuosėdos netirpsta nei amonio karbonate, nei amoniake.

**) Jau oro oksigeno veikiami parūgštintieji jodidų tirpalai po truputį išskiria palaidą jodą. K o n c. a z o t o r ū g š t i s v e i k i a j o d i d u s nepaprastai smarkiai: iš pradžių o k s i d u o j a iki palaido jodo - J_2, o paskui iki bespalvės jodo rūgšties - HJO_3; taip, antai:


$$6HJ+2HNO_3=3J_2+2NO\uparrow+4H_2O,$$


ir toliau: $3J_2+10HNO_3=10NO\uparrow+6HJO_3+2H_2O.$

(ii) kalio nitrito ir acto rūgšties mišinys jau paprastoj temperatūroj:

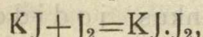


$$2KNO_2+2KJ+4HCH_3CO_2=J_2+2NO+4KCH_3CO_2+2H_2O;$$

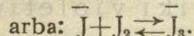
šiais atvejais jodidai rodo skirtumą, sulyginant su bromidais.

§ 770. Palaido jodo savybės. — (i) Tamsiai pilkos spalvos kristalai (lydymo temp. 113,5°C); pigiai duodasi sublimuojami.

(ii) Menkai tirpsta vandeny, bet gerai alkoholy, chloroforme, anglies 2-sulfide, pagaliau kalio jodido vandeniniame tirpale; pastaruoju atveju susidaro nepastovus rusvos spalvos jono $\overline{J}_3$ tirpalas:



$$KJ+J_2=KJ.J_2,$$



arba: $\overline{J}+J_2 \rightleftarrows \overline{J}_3$.

Pastaba.— Chloroformas ir anglies 2-sulfidas palaido jodo duodasi nudažomi violetine spalva; tai yra labai charakteringa palaidam jodui.

(iii) Rodo ypačiai ryškią spalvotą reakciją su krakmolo kleisteriu, nudažydamas jį mėlynai.

Pastaba.— Nudažymas yra daugiau ryškus žemoj temperatūroj, o aukštesnėj temperatūroj (sakysime, virimo temperatūroj) mėlyna spalva gali čia visai pranykti; svarbu, be to, kad palaido jodo būtų nedaug ir kad būtų dar truputis sveiko jodido*).

(iv) Palaidas jodas reaguoja su šarmais.— NaOH, KOH, LiOH, su šarmingųjų metalų normaliais karbonatais — Na_2CO_3, K_2CO_3. Iš pradžių čia pasidaro hipojoditų — KJO, NaJO, LiJO, kurie, mišinį toliau šildant, virsta jodatais-KJO_3 $NaJO_3$, $LiJO_3$. Šios priežasties dėliai palaido jodo spalva pranyksta, kai jo tirpalai kalio jodide (KJ J_2) bus paveikti sakytais hidroksidais ar karbonatais.

§ 771. Palaido jodo reakcijos su krakmolu atlikimas.— I. Variantas. — Ant stiklo plokštelės užlašina kiek tiriamojo tirpalo ir paskui prideda dar truputį (labai maža) prask. sieros rūgšties ir vieną ar du gabalėliu sauso amonio persul-

---

*) Labai konc. jodido tirpalai kiek pakeičia mėlyną spalvą.

fato - $[NH_4]_2S_2O_8$. Į taip paruoštą substanciją deda pagaliau keletą labai mažų granulų (grudelių) krakmolo ar labai mažą lašą krakmolo kleisterio. Visa truputį pašildo ir laiko keletą minučių. Jodido esant, krakmolas įgauna spalvą mėlyną iki violetinės; jei jodo būtų labai daug, spalva atrodo beveik juoda.

II. Variantas.— Jei tiriamame tirpale būtų tokių junginių, kurie galėtų kliudyti jodo reakcijai su krakmolu, vartoja dar tokį būdą. Tiriamąją substanciją suleidžia mažame tigly su oksidatoriumi ($[NH_4]_2S_2O_8$ + prask. H_2SO_4), tiglį apvožia stikleliu, kurio apatiniame paviršiuje padėtas vandens lašas drauge su keletu labai mažų granulų (grudelių) krakmolo. Dabar tiglį švelniai šildo. Keletui minučių praslinkus, jodido esant, krakmolas įgauna spalvą mėlyną iki violetinės.

Jautrumas.— Reakcija pasiseka, kai tiriamojo tirpalo 1 $cm.^3$ esti ne mažiau, kaip 0,05 mgr. kalio jodido - KJ arba atatinkamieji kiekiai kitų jodidų.

§ 772. Netirpių jodidų (AgJ) suardymas.— Sidabro jodidas gali būti suardytas, paveikus metaliniu cinku pagal § 98 nurodymus. Be to, čia jau gana gerai veikia aqua regia, paversdama sidabro jodidą sidabro chloridu, o taip pat ir karšta konc. sieros rūgštis (žiūr. § 93).

HIDRO - GELEŽIES(II) HEKSACIANIDAS - $H_4[Fe(CN)_6]$, GELEŽIES(II) HEKSACIANIDAI.

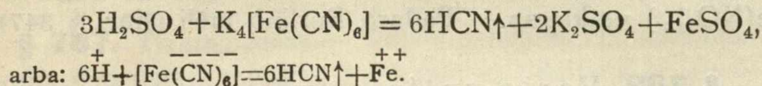
§ 773. (i) Hidro-geležies(II) heksacianidas-$H_4[Fe(CN)_6]$ yra baltų kristalų pavidalu; sakytieji kristalai, drėgno oro veikiami, įgauna melsvą spalvą, kadangi čia pasidaro Berlino mėlio; taip pat ne labai pastovūs yra hidro - geležies heksacianido - $H_4[Fe(CN)_6]$ vandeniniai tirpalai: ir čia vėl atsiranda mėlyna spalva.

(ii) Hidro - geležies(II) heksacianidas - $H_4[Fe(CN)_6]$ yra gana stipri tetrahidrinė rūgštis.

§ 774. Tirpingumas.— Metalų geležies(II) heksacianidų daugelis netirpsta vandeny, kai kurie jų netirpsta ir prask. rūgštyse.

§ 775. Kaitros veikimas. — Metalų geležies(II) heksacianidai, kaitinami, palieka geležį bei geležies karbidą ir paleidžia azotą - N_2; be to, čia pasidaro atatinkamų metalų paprastieji cianidai, kurie laikosi pagal § 561.

§ 776. Praskiestų rūgščių veikimas.— (i) Prask. sieros rūgštis paprastoj temperatūroj atpalaiduoja iš tirpių geležies(II) heksacianidų dalį hidrocianido - HCN; reakcija vyksta daug smarkiau virimo temperatūroj:



$$3H_2SO_4+K_4[Fe(CN)_6]=6HCN\uparrow+2K_2SO_4+FeSO_4,$$

arba: $6\overset{+}{H}+\overset{----}{[Fe(CN)_6]}=6HCN\uparrow+\overset{++}{Fe}.$

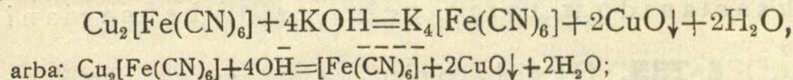
(ii) Acto rūgštis virimo temperatūroj taip pat suardo tirpius geležies(II) heksacianidus, atpalaiduodama hidrocianidą - HCN.

Pastaba.— Paprastoj temperatūroj ir praskiestuose tirpaluose acto rūgštis neatpalaiduoja čia hidrocianido-HCN.

§ 777. Konc. sieros rūgšties veikimas. — Karšta konc. sieros rūgštis suardo visus, nors ir netirpius, metalų geležies(II) heksacianidus; reakcijoj pasidaro amonio sulfato, metalų sulfatų, anglies oksido - CO (žiūr. § 563).

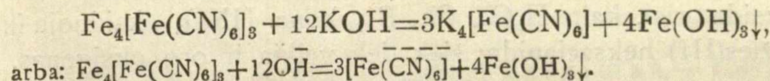
Pastaba.— Netirpiems geležies(II) heksacianidams suardyti substancija galima lydyti su kalio hidrosulfatu - $KHSO_4$, kuris veikia kaip ir konc. sieros rūgštis.

§ 778. Šarmų veikimas.— Virimo temperatūroj šarmų tirpalai suardo visus netirpius geležies(II) heksacianidus; taip, antai:



$$Cu_2[Fe(CN)_6]+4KOH=K_4[Fe(CN)_6]+2CuO\downarrow+2H_2O,$$

arba: $Cu_2[Fe(CN)_6]+4\overset{-}{OH}=\overset{----}{[Fe(CN)_6]}+2CuO\downarrow+2H_2O;$



$$Fe_4[Fe(CN)_6]_3+12KOH=3K_4[Fe(CN)_6]+4Fe(OH)_3\downarrow,$$

arba: $Fe_4[Fe(CN)_6]_3+12\overset{-}{OH}=3\overset{----}{[Fe(CN)_6]}+4Fe(OH)_3\downarrow.$

Pastaba.— Tokie tirpūs geležies(II) heksacianidai, kaip, antai: $K_4[Fe(CN)_6]$, $Na_4[Fe(CN)_6]$, $Li_4[Fe(CN)_6]$, šarmų veikiami, nepasikeičia.

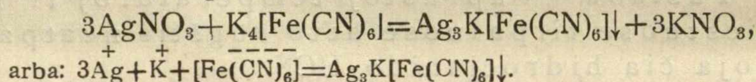
§ 779. **Švino acetato-$Pb(CH_3CO_2)_2$ veikimas.**— Išskiria švino geležies(II) heksacianido-$Pb_2[Fe(CN)_6]$ baltas nuosėdas, kurios labai menkai tetirpsta prask. azoto rūgšty (skirtumas tarp švino geležies(II) heksacianido ir švino geležies(III) heksacianido).

§ 780. **Divalentės geležies druskų ($FeCl_2$, $FeSO_4$) veikimas.**— Išskiria baltas nuosėdas (žiūr. 336)*).

§ 781. **Trivalentės geležies druskų ($Fe_2(SO_4)_3$, $FeCl_3$, $Fe(NO_3)_3$) veikimas.**— Padaro Berlino mėlį (žiūr. § 347).

§ 782. Vario sulfato-$CuSO_4$ veikimas.— Išskiria rusvai raudonas nuosėdas (žiūr. § 205).

§ 783. **Sidabro nitrato-$AgNO_3$ veikimas.** — Išskiria baltas nuosėdas; taip, antai:



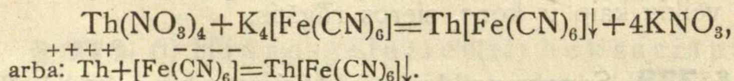
$$3AgNO_3 + K_4[Fe(CN)_6] = Ag_3K[Fe(CN)_6]\downarrow + 3KNO_3,$$

arba: $$3\overset{+}{Ag} + \overset{+}{K} + \overset{----}{[Fe(CN)_6]} = Ag_3K[Fe(CN)_6]\downarrow.$$

Pastaba.— (i) Nuosėdos labai menkai tetirpsta amoniake ir azoto rūgšty.

(ii) Reakcija su $K_4[Fe(CN)_6]$ vyksta ir tuomet, kai veikiama netirpiu sidabro chloridu, sidabro cianidu, sidabro tiocianatu (žiūr. § 747).

§ 784. Torio nitrato-$Th(NO_3)_4$ veikimas. — Išskiria iš silpnai parūgštintų tirpalų baltas nuosėdas:



$$Th(NO_3)_4 + K_4[Fe(CN)_6] = Th[Fe(CN)_6]\downarrow + 4KNO_3,$$

arba: $$\overset{++++}{Th} + \overset{----}{[Fe(CN)_6]} = Th[Fe(CN)_6]\downarrow.$$

Nuosėdų savybės.— Labai menkai tetirpsta praskiestose rūgštyse (skirtumas tarp torio geležies(II)heksacianido ir torio geležies(III) heksacianido).

§ 785. Oksidatorių veikimas.— Tokie, antai, oksidatoriai, kaip H_2O_2, Cl_2, Br_2, konc. HNO_3 oksiduoja iki geležies(III) heksacianidų; šiek tiek veikia ir oro oksigenas.

---

*) Reikalinga, kad divalentės geležies druskos tirpalas būtų visai palaidas nuo trivalentės geležies pėdsakų; taigi, vartojamas reagento tirpalas ($FeSO_4$, $FeCl_2$) reikia pavirinti su metaline geležimi.

HIDRO-GELEŽIES(III) HEKSACIANIDAS - $H_3[Fe(CN)_6]$, GELEŽIES(III) HEKSACIANIDAI.

§ 786. (i) Hidro-geležies(III) heksacianidas - $H_3[Fe(CN)_6]$ yra baltų kristalų pavidalu; sakytieji kristalai, pabuvę ilgesnį laiką ore (o dar pigiau tirpale), atpalaiduoja kiek hidrocianido - HCN ir tuomet įgauna melsvą spalvą, kadangi čia pasidaro Berlino mėlio.

(ii) Hidro-geležies(III) heksacianidas yra gana stipri trihidrinė rūgštis.

§ 787. Tirpingumas.— Metalų geležies(III) heksacianidų daugelis netirpsta vandeny, kai kurie jų netirpsta ir praskiestose rūgštyse (torio, švino druskos nepadaro tačiau nuosėdų geležies(III) heksacianido parūgštintuose tirpaluose).

§ 788. Kaitros veikimas.— Metalų geležies(III) heksacianidai, kaitinami, palieka geležį bei geležies karbidą ir paleidžia azotą - N_2 ir cianą - $(CN)_2$; be to, čia pasidaro atatinkamų metalų cianidai, kurie laikosi pagal § 561.

§ 789. Rūgščių veikimas.— Reakcija įvyksta čia panašiu būdu, kaip ir su geležies(II) cianidais (žiūr. §§ 776, 777).

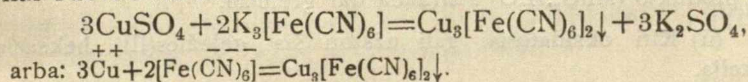
§ 790. Šarmų veikimas.— Virimo temperatūroj suardo visus netirpius geležies(III) heksacianidus; reakcija vyksta analoginiu būdu, kaip ir geležies(II) heksacianidų atveju (žiūr. § 778).

Pastaba.— Kadangi geležies(III) heksacianidai turi oksidatorių savybių, tai esant čia mangano(II), geležies(II), švino(II) ir t.t. (iš atatinkamų geležies(III) heksacianidų— $Mn_3[Fe(CN)_6]_2$, $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$ ir t.t.), gali pasidaryti aukštesnio valentingumo mangano, geležies, švino ir t.t. hidroksidų arba oksidų ir kartu su šiuo — kalio ar natrio geležies(II) heksacianidų.

§ 791. Divalentės geležies druskų ($FeCl_2$, $FeSO_4$) veikimas.— Padaro Turnbull'io mėlį (žiūr. § 335).

§ 792. Trivalentės geležies druskų ($FeCl_3$, $Fe_2(SO_4)_3$, $Fe(NO_3)_3$) veikimas.— Atsiranda tik rusva spalva.

§ 793. Vario sulfato - $CuSO_4$ veikimas.— Išskiria geltonai rusvas nuosėdas:



$$3CuSO_4 + 2K_3[Fe(CN)_6] = Cu_3[Fe(CN)_6]_2\downarrow + 3K_2SO_4,$$

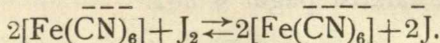
arba: $$3\overset{++}{Cu} + 2\overset{---}{[Fe(CN)_6]} = Cu_3[Fe(CN)_6]_2\downarrow.$$

§ 794. Kadmio sulfato veikimas. — Išskiria kadmio geležies(III) heksacianido - $Cd_3[Fe(CN)_6]_2$ geltonas nuosėdas, k u- rios labai menkai tetirpsta praskiestose rūgštyse (skirtumas tarp kadmio geležies(II) heksacianido ir kadmio geležies(II) heksacianido).

§ 795. Reduktorių veikimas. — Ištisa eilė reduktorių, kaip, antai: sulfidai, plumbitai (sakysime, $NaHPbO_2$), chromitai (sakysime, CrO_3Na_3), mangano(II) hidroksidas - $Mn(OH)_2$, jodidai, amoniakas, pagaliau šarmingame tarpe hidroperoksidas - H_2O_2 duodasi geležies(III) heksacianido oksiduojami; kartu su šiuo geležies(III) heksacianido jonas - $[Fe(CN)_6]^{---}$ pavirsta geležies(II) heksacianido jonu - $[Fe(CN)_6]^{----}$.

Analitiniu atžvilgiu ypačiai įdomios yra jodidų ir mangano(II) hidroksido oksidacijos reakcijos.

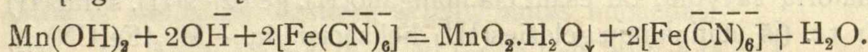
(i) Jodidų oksidacija vyksta čia pagal schemą:



$$2[Fe(CN)_6]^{---} + J_2 \rightleftarrows 2[Fe(CN)_6]^{----} + 2J^{-}.$$

Reakcijos atlikimas.— Tiriamasis tirpalas suleidžiamas su kalio jodido tirpalo 1 cm.[3] ir konc. druskos rūgštimi, pridedant rūgšties lašais. Geležies(III) heksacianido esant, atsiranda palaido jodo, kuris gali būti čia pažintas, pasinaudojus chloroformu ar krakmolu (žiūr. §§ 770, 771).

(ii) Mangano(II) hidroksido oksidacija vyksta čia pagal schemą:



$$Mn(OH)_2 + 2OH^{-} + 2[Fe(CN)_6]^{---} = MnO_2.H_2O\downarrow + 2[Fe(CN)_6]^{----} + H_2O.$$

Reakcijos atlikimas.— Suleidžia mėgintuvėly praskiesto mangano(II) druskos ($MnSO_4$) tirpalo su kalio šarmų keletu lašų ir mišinį suplaka. Dabar kalbamojo mišinio pusę nupila į kitą mėgintuvėlį ir į vieną mišinio pusę pila dar tiriamojo skystimo. Kuriam laikui praslinkus, galima bus pastebėti, kad abiejuose mėgintuvėliuose atsirado rusva spalva; tačiau toje mišinio daly, kur yra tiriamojo tirpalo, rusva spalva turi būti ryškesnė, jeigu tik čia buvo geležies(III) heksacianido.

Pastaba.— (i) Rusvos spalvos pašarmintame mangano(II) druskos mišiny atsiranda oro oksigeno poveikiu (žiūr. § 312), tačiau tenai, kur yra dar kito oksidatoriaus, būtent, geležies(III) heksacianido, rusvos spalvos produkto ($MnO_2.H_2O$) atsiranda dar greičiau.

(ii) Kiti oksidatoriai gali užstoti šią geležies(III) heksacianido reakciją.

HIDROTIOCIANATAS-HCNS, TIOCIANATAI *).

§ 796. (i) Bevandenis hidrotiocianatas-HCNS yra blogo kvapo skystimas, kuris jau paprastoj temperatūroj greitai susiskaido. Vandeny ištirpsta puikiai.

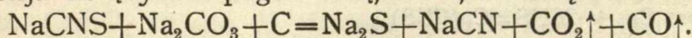
(ii) Hidrotiocianatas - HCNS yra gana stipri monohidrinė rūgštis; vandeniniam tirpale gerai susiskaido į $\overset{+}{H}$ ir $\overset{-}{CNS}$ jonus.

§ 797. Tirpingumas.— Sidabro, gyvsidabrio(I), vario(I) tiocianatai netirpsta vandeny, švino tiocianatas pusėtinai tetirpsta. O šiaip metalų tiocianatų daugelis yra tirpūs junginiai.

§ 798. Kaitros veikimas.— (i) Tiocianatai kaitroj susiskaido, atpalaiduodami tokių, antai, dujų: ciano-$(CN)_2$, azoto-N_2 ir kitų; drauge su šiuo pasidaro sulfidų, sulfatų, karbonatų, karbidų, palaidos sieros; kurio produkto ir kiek pasidaro, pareina nuo tiacianato rūšies.

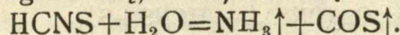
Pastaba. — Šarmingųjų metalų ir amonio tiocianatai, kaitinami, iš pradžių lydosi, o paskui ir jie susiskaido.

(ii) Tiocianatai, kaitinami ant anglies drauge su soda ar ant sodos anglies šipulėlio, padaro natrio sulfido-Na_2S; tokiu, būdu tiocianatai rodo kepenų reakciją (žiūr. §§71, 72) Reakcija čia įvyksta pagal tokią, antai, schemą:



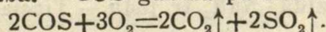
$$NaCNS+Na_2CO_3+C=Na_2S+NaCN+CO_2\uparrow+CO\uparrow.$$

§ 799. Sieros rūgšties veikimas.— (i) Prask. sieros rūgštis iš pradžių nepadaro jokių matomų atmainų, tačiau daugiau koncentruota, būtent, 87% rūgštis visai suskaido tiocianatus pagal tokią, antai, schemą:



$$HCNS+H_2O=NH_3\uparrow+COS\uparrow.$$

Pastaba.— COS galima pažinti iš to, kad jis dega mėlyna liepsna:



$$2COS+3O_2=2CO_2\uparrow+2SO_2\uparrow.$$

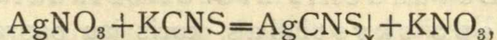
(ii) Konc. sieros rūgštis labai smarkiai veikia visus tiocianatus, išskirdama blogo kvapo garus (COS, CS_2, HCO_2H, CO_2, SO_2) ir sierą.

§ 800. Azoto rūgšties veikimas.— Jau praskiesta azoto rūgštis aukštesnėj temperatūroj nudažo tiocianatų tirpalus raudonai, tačiau ši spalva, neilgai trukus, pranyksta, ir pasidaro dujų pavidalo produktų bei sieros rūgšties.

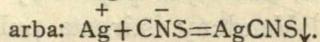
---

*) Tiocianatai vadinami kartais rodanidais.

§ 801. Sidabro nitrato veikimas. — Išskiria baltas, nuosėdas:



$$AgNO_3 + KCNS = AgCNS\downarrow + KNO_3,$$



arba: $\overset{+}{Ag} + \overset{-}{CNS} = AgCNS\downarrow$.

Nuosėdų savybės. — (i) Netirpsta prask. azoto rūgšty, bet truputį ištirpsta amoniake ir visai gerai — kalio cianide.

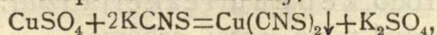
(ii) Duodasi suardomas konc. azoto rūgšties poveikiu, jei būtų veikiamas ilgesnį laiką (45 min.) 100°C temperatūroj; reakcijoj pasidaro sieros rūgšties.

§ 802. Reakcija su geležies(III) chloridu.— Atsiranda kraujo spalvos nudažymas (žiūr. § 346).

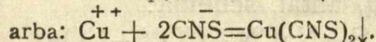
Jautrumas.— Dar 0,2 mgr. tiocianato (tiocianato jono-$\overset{-}{CNS}$ pavidalu) 10 cm.^{3} tirpalo, duoda gana ryškių nurodymų.

Pastaba.— Reakcijai kliudo acetatai, fluoridai, arsenatai, fosfatai, boratai, nelakios organinės rūgštys, gyvsidabrio, geležies(II) heksacianidai, o ypač nitritai ir jodidai*).

§ 803. **Vario sulfato veikimas.**— Išskiria juodai žalias nuosėdas, gana menkai tetirpstančias vandeny:

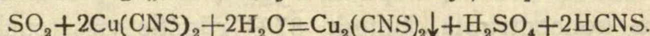


$$CuSO_4 + 2KCNS = Cu(CNS)_2\downarrow + K_2SO_4,$$



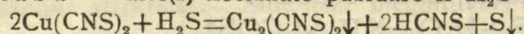
arba: $\overset{++}{Cu} + 2\overset{-}{CNS} = Cu(CNS)_2\downarrow$.

Vario(II) tiocianato savybės— Laikui bėgant, virsta beveik visai netirpiu vario(I) tiocianatu-$Cu_2(CNS)_2$ baltos spalvos. Daug greičiau įvyksta ši reakcija, SO_2 veikiant:



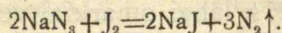
$$SO_2 + 2Cu(CNS)_2 + 2H_2O = Cu_2(CNS)_2\downarrow + H_2SO_4 + 2HCNS.$$

Pastaba.— Vario(I) tiocianato pasidaro ir H_2S poveikiu:



$$2Cu(CNS)_2 + H_2S = Cu_2(CNS)_2\downarrow + 2HCNS + S\downarrow.$$

§ 804. **Reakcija su natrio azidu - NaN_3 ir jodu.**— Tiocianatai veikiai indukuoja reakciją:



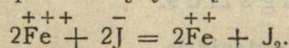
$$2NaN_3 + J_2 = 2NaJ + 3N_2\uparrow.$$

Reakcijoj pasidaro labai daug N_2 dujų burbuliukų.

Reakcijos atlikimas.— Tiocianato tirpalo 2—3 cm.^{3} suleidžia su 0,2-N natrio azido·NaN_3 ir $KJ.J_2$ mišinio keletu lašų. Tiocianato esant, tuojau ima eiti azoto-N_2 burbuliukai (žiūr. § 609).

---

*) Nitritai rūgščiame tarpe nudažo, kad ir neilgam laikui, tiocianatų tirpalus raudona spalva. Jodidai, įvedamosios geležies(III) veikiami, išskiria palaidą jodą:



$$2\overset{+++}{Fe} + 2\overset{-}{J} = 2\overset{++}{Fe} + J_2.$$

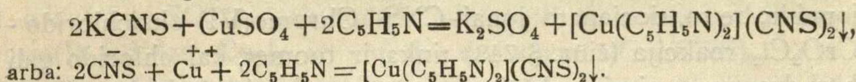
Jautrumas. — Reakcija pasiseka, dar esant kalio tiocianato - KCNS 0,02 mgr. arba atatinkantiems kitų metalų tiocianatų kiekiams. Esant fosfatų ar geležies(II) heksacianido, jautrumas yra mažesnis; taip, antai, esant tirpalo 2 cm.[3] natrio hidrofosfato Na_2HPO_4 1 mgr., arba kalio geležies heksacianido - $K_4[Fe(CN)_6]$ 30 mgr., reikalinga turėti kalio tiocianato - KCNS ne mažiau, kaip 0,03 mgr.

Pastaba. — (i) Reakcijai kliudo labai dideli jodidų kiekiai, todel jie reikia pašalinti. Tokiais atvejais tiriamąjį tirpalą suleidžia su šaltu prisotintu gyvsidabrio(II) chlorido - $HgCl_2$ tirpalu*), pridėdami reagento lašais tiek, kad susidarytų truputis gyvsidabrio(II) jodido - HgJ_2 nuosėdų, ir paskui į mišinį pila natrio azido - NaN_3 ir $KJ.J_2$ mišinio. Esant tiocianato, ima eiti azoto - N_2 burbuliukai.

(ii) Jei tiriamame tirpale būtų dar sulfidų ar tiosulfatų, kurie laikosi NaN_3 ir $KJ.J_2$ mišinio atžvilgiu lygiai taip pat, kaip ir tiocianatai, jie tenka pirmiau pašalinti; tai galima atlikti, suleidžiant tiriamąjį tirpalą su $HgCl_2$ ir nufiltruojant pasidariusias nuosėdas (HgS, $2HgS.HgCl_2$) **). Reakcijos jautrumas čia nupuola, bet vis delto pasiseka aptikti tirpalo 2 cm.[3] kalio tiocianato 0,04 mgr., esant čia dar, pavyzdžiui, natrio tiosulfato 16 mgr.

§ 805. Reakcija su vario sulfatu ir piridinu.

— Pasidaro tūringų žalių nuosėdų:



$$2KCNS + CuSO_4 + 2C_5H_5N = K_2SO_4 + [Cu(C_5H_5N)_2](CNS)_2\downarrow,$$

arba: $$2\overset{-}{CNS} + \overset{++}{Cu} + 2C_5H_5N = [Cu(C_5H_5N)_2](CNS)_2\downarrow.$$

Reakcijos atlikimas. — Suleidžia truputį 1-N vario sulfato - $CuSO_4$ tirpalo su piridino - C_5H_5N keletu lašų, į mišinį pila tiriamojo tirpalo ir visa suplaka. Tiocianato esant, atsiranda žalių nuosėdų.

Jautrumas. — Dar 0,2 mgr. tiocianato (tiocianato jono - $\overset{-}{CNS}$ pavidalu) duoda 10 cm.[3] tirpalo gana ryškių nurodymų.

Pastaba. — (i) Jei tiriamasis tirpalas būtų labai praskiestas tiocianato atžvilgiu ir reakcijoj nuosėdų nesusidarytų, tai į dirbamąjį mišinį pila dar chloroformo ir suplaka; tiocianato mažiausiems kiekiams esant, chloroformas įgauna žalią spalvą.

(ii) Jei drauge su tiocianatu būtų dar ir jodidų, reikia vario sulfato***) vietoj pavartoti nikelio sulfatas - $NiSO_4$.

---

*) Pasidaro kompleksinių $[Hg\overset{--}{J_4}]$ jonų, tos priežasties dėliai paprastųjų jodido jonų koncentracija - $[\overset{-}{J}]$ žymiai sumažėja.

**) Nuosėdos reikia perplauti du kartu ir perplaunamasis vanduo prijungti prie filtrato.

***) Jodidai su vario sulfatu išskiria vario(I) jodido nuosėdų (žiūr. § 204).

§ 806. *Oksidatorių veikimas.*— Ištisa eilė oksidatorių pigiai oksiduoja tiocianatus. Ypač veiklus yra šiuo atžvilgiu permanganatas rūgščiame tarpe; reakcija vyksta čia jau *paprastoj temperatūroj* ir su labai *praskiestais* tiocianato tirpalais.

TREČIOSIOS GRUPĖS RŪGŠČIŲ BEI ANIONŲ IŠTYRIMAS.

Druskos rūgšties, chloridų identifikavimas.

§ 807. (i) *Druskos rūgščiai, chloridams* identifikuoti tenka naudotis §§ 743, 745, 746, 747 reakcijomis. Reikalinga tačiau turėti galvoj, kad § 745 reakcijai kliudo geležies(III) heksacianido jonai - $\overset{---}{[Fe(CN)_6]}$, kadangi sidabro geležies(III) heksacianidas - $Ag_3[Fe(CN)_6]$ tirpsta amoniake lygiai, kaip ir AgCl; §§ 746, 747 reakcijoms kliudo geležies(III) heksacianido - $\overset{---}{[Fe(CN)_6]}$ bei geležies(II) heksacianido - $\overset{----}{[Fe(CN)_6]}$ jonai ir, be to, tiocianato jonai - $\overset{-}{CNS}$. Chromo(VI) oksichlorido - CrO_2Cl_2 reakcija (žiūr. § 743) tinka ir tuomet, kai chlorido gali būti drauge su visais ankščiau minėtais anionais (išskiriant tik hipochlorito jonus - $\overset{-}{ClO}$); tačiau šią reakciją rodo ir tokie chloro junginiai, kur nėra chlorido jonų - $\overset{-}{Cl}$, be to, ji nėra labai jautri.

(ii) *Chloridų esant drauge su bromidais jodidais*, galima pasinaudoti §§ 746, 747 reakcijomis. Be to, tokiais atvejais galima pasinaudoti ir *sidabro chlorido - AgCl tirpingumu amonio karbonato* 10—15% *tirpale ar praskiestam amoniake* (skirtumas tarp AgCl iš vieno šono ir AgBr bei AgJ iš kito šono); norėdami aptikti šiuo būdu chlorido jonus - $\overset{-}{Cl}$, parūgština tiriamąjį tirpalą azoto rūgštimi ir paskui suleidžia su sidabro nitrato tirpalo pertekliumi; nufiltravę pasidariusias nuosėdas ir perplovę vandeniu, gerai suplaka jas su amonio karbonato 10—15% tirpalu ar su 0,25-N amonio tirpalu, kuriame esti dar 0,01-N sidabro nitrato ir 0,25-N kalio nitrato*); visą mišinį dabar filtruoja ir

*) Mišinio: 0,25-N NH_3+0,01-N $AgNO_3$+0,25-N KNO_3 geras veikimas pareina nuo to, kad sidabro nitratas mažina čia sidabro bromido - AgBr tirpingumą, o kalio nitratas užkerta kelią koloidaliam tirpalui susidaryti.

filtratą parūgština azoto rūgštimi; *chlorido esant, atsiranda baltų drumzlių* (AgCl).

Pastaba.— (i) Perdaug praskiestas amoniakas neištirpina AgCl, ypač jei AgCl yra mažai, sulyginant su AgBr ir AgJ; antra vertus, didesnių koncentracijų amoniakas gali ištirpinti sidabro bromidą - AgBr. Amonio karbonato 10 — 15% tirpalas taip pat ne labai tiksliai atskiria sidabro chloridą - AgCl nuo bromido - AgBr. Taigi, reakcijų išdavos turi būti čia interpretuojamos labai atsargiai.

(ii) Jei drauge su chloridais čia galėtų būti ir *paprastųjų cianidų* (cianido jonų - $\overline{\text{CN}}$), pastarieji pigu atskirti, pasinaudojant § 649 nurodymais. Tiesą pasakius, cianido jonams - $\overline{\text{CN}}$ pašalinti užtenka jau tiesiog suleisti tiriamas tirpalas su 2-N sieros rūgštimi ir pagarinti mišinys iki paliks pusė skystimo. Be to, cianido jonai - $\overline{\text{CN}}$ gali būti pašalinti ir tuomet, kai tiriamas tirpalas bus suleistas su sidabro nitratu, o pasidariusios nuosėdos (AgCl, AgCN) bus išdžiovintos ir pakaitintos

(iii) *Chloridų esant drauge su bromidais, jodidais, tiocianatais*, tenka iš pradžių pašalinti tiocianato jonai - $\overline{\text{CNS}}$. Tai galima atlikti: a) *paveikus neutralų tiriamąjį tirpalą vario sulfatu* - $CuSO_4$ *ir sieros 2-oksidu* - SO_2*); sakytomis sąlygomis į nuosėdas išeina vario(I) jodidas - Cu_2J_2 ir vario(I) tiocianatas - $Cu_2(CNS)_2$, o iš dalies ir vario(I) chloridas - Cu_2Cl_2**).

b) *paveikus tiriamąjį tirpalą piridinu ir nikelio sulfatu* - $NiSO_4$ pagal § 805; sakytomis sąlygomis išeina į nuosėdas nikelio tetrapiridino tiocianatas - $[Ni(C_5H_5N)_4](CNS)_2$***);

c) *paveikus tiriamąjį tirpalą sidabro nitratu, nufiltravus, išdžiovinus baltas nuosėdas* (AgCl, AgBr, AgJ, AgCNS) *ir paskui pašildžius jas ant vandens pirties* 40 — 50 *min. drauge su konc. azoto rūgštimi*; sakytomis sąlygomis sidabro tiocianatas - AgCNS pavirsta sidabro sulfatu - Ag_2SO_4; netirpios liekanos reikia dabar paveikti metaliniu cinku (žiūr. §§ 749, 760, 772), netirpiems sidabro haloididams (AgCl, AgBr, AgJ) suardyti.

---

*) Sieros 2-oksido - SO_2 reikia leisti, kol nuosėdos įgauna šviesią spalvą; po to naudinga palaikyti dirbamąjį mišinį valandą ar net ilgiau.

**) Vario(I) chlorido - Cu_2Cl_2 tirpingumas nėra labai didelis: 25°C vandens 100 gr. jo ištirpsta 1,5 gr.

***) Atliekant reakciją, reikia vengti didesnių piridino - C_5H_5N kiekių, nes jie gali tirpinti nikelio tetrapiridino tiocianato nuosėdas.

(iv) Chloridų esant drauge su bromidais, jodidais, tiocianatais, geležies(II) heksacianidais, geležies(III) heksacianidais, iš pradžių tenka pašalinti tiocianato - $\overline{CNS}$, geležies(III) heksacianido - $\overline{[Fe(CN)_6]}$, geležies(II) heksacianido - $\overline{[Fe(CN)_6]}$ jonai. Tai galima atlikti: a) paveikus tiriamąjį tirpalą iš pradžių kadmio sulfatu - $CdSO_4$, geležies(III) heksacianido jonams - $\overline{[Fe(CN)_6]}$ ir iš dalies geležies(II) heksacianido jonams - $\overline{[Fe(CN)_6]}$ pašalinti*), o paskui paveikus (žiūr. skyriaus (iii) a)) vario sulfatu - $CuSO_4$ ir sieros 2 - oksidu, tiocianato - $\overline{CNS}$, jodido - $\overline{J}$ ir pagaliau geležies(II) heksacianido - $\overline{[Fe(CN)_6]}$ jonams pašalinti;

b) paveikus tiriamąjį tirpalą iš pradžių sidabro nitratu, nufiltravus, išdžiovinus gautas nuosėdas (AgCl, AgBr, AgJ, AgCNS, $Ag_4[Fe(CN)_6]$, $Ag_3[Fe(CN)_6]$) ir paskui pakaitinus jas porcelenos tigly; chlorido - $\overline{Cl}$, bromido - $\overline{Br}$, jodido - $\overline{J}$ jonų tirpalui paruošti reikia likusi nuo kaitinimo substancija paveikti metaliniu cinku (žiūr §§ 749, 760, 772);

c) suardant cianidus, tiocianatus, kompleksinius cianidus ($\overline{[Fe(CN)_6]}$, $\overline{[Fe(CN)_6]}$) hidroperoksidu - H_2O_2 šarmingame tarpe; šiam reikalui tiriamasis tirpalas suleidžiamas su kalio šarmais - KOH ir 20% hidroperoksido - H_2O_2 tirpalu ir virinamas keletą minučių**); dabar mišinys perpilamas į kolbutę (Fig. 16, pusl. 365), suleidžiamas tenai su 2-N sieros rūgštimi iki ryškiai rūgščios reakcijos ir dar su keletu H_2O_2 lašų, o paskui virinamas, leidžiant dar oro srovę; atsipalaidavę haloidai (Cl_2, Br, J_2), o iš dalies gal ir druskos rūgštis - HCl pagaunami prijungtame prie kolbutės pagal § 649 schemą mėgintuvėly su destiliuotu vandeniu ir

*) $Cd_3[Fe(CN)_6]_2$ labai menkai tetirpsta praskiestose rūgštyse, reikia tik pastebėti, kad kalbamos nuosėdos gana sunkiai tesiduoda filtruojamos.

**) Sakytomis sąlygomis bus oksiduoti ir kiti junginiai, kaip, antai: sulfidai, sulfitai, tiosulfatai, jei tik jų galėjo būti dirbamame mišiny.

metalinio magnio*) milteliais; tokiu būdu čia turėsime chlorido, bromido ir jodido mišinį, kuris galima ištirti pagal šio § 807 skyriaus (ii) nurodymus.

Hidrobromido, bromidų ir hidrojodido, jodidų identifikavimas.

§ 808. Tiriamasis tirpalas truputį parūgštinamas prask. sieros rūgštimi, suleidžiamas su nedideliu chloroformo - $CHCl_3$ kiekiu ir paskui su chloro - Cl_2 vandeniu, pridedant šio reagento mažomis porcijomis ir kiekvieną sykį gerai suplakant dirbamąjį mišinį. Jodido jonų - $\bar{J}$ esant, chloroformo sluoksnis nusidažo violetine spalva. Dabar į kalbamąjį mišinį pila dar chloro vandens (mažomis porcijomis ir nuolat suplakant) iki pranyks violetinė jodo spalva**); pilant chloro vandens vis daugiau, atsipalaiduoja iš bromidų bromas - Br_2, kuris ir nudažo chloroformo sluoksnį rusvai geltona arba geltona spalva.

Pastaba. — Chloro vandens perteklius yra čia stropiai vengtinas (žiūr. § 756), jei tik norima, kad bromido jono - $\bar{Br}$ atžvilgiu reakcija būtų kiek ryškesnė. Jei jodido jonų koncentracija - $[\bar{J}]$ būtų, sulyginant su bromido jonų koncentracija - $[\bar{Br}]$, labai didelė, naudinga yra jodo nudažytas chloroformo sluoksnis pašalinti pipete, paskui pridėti nauja chloroformo porcija ir toliau veikti chloro vandeniu; tokiu būdu galima bus išvengti chloro vandens kenksmingo pertekliaus***). Bendrai imant, sakytos reakcijos jautrumas, ypač bromido jonų - $\bar{Br}$ atžvilgiu, nėra čia labai didelis; taigi sunkesniais atvejais patartina vartoti §§ 758, 759, 771 reakcijos.

Geležies(III) heksacianidų, geležies(II) heksacianidų identifikavimas.

§ 809. Geležies(III) heksacianido jonams - $[Fe(CN)_6]^{\equiv}$ identifikuoti galima pavartoti geležies(II) sulfa-

---

*) Dažnai metalinio magnio milteliuose esti kiek primaišyta chlorido; toksai reagentas, savaime suprantama, jau nebegalima čia vartoti.

**) Susidaro bespalvis HJO_3.

***) Galima iš pradžių oksiduoti jodido jonai - $\bar{J}$ kalio nitrito - KNO_2 ir acto rūgšties mišiniu, o paskui ekstraguoti palaidas jodas - J_2 chloroformu.

tas-$FeSO_4$, tik reagentas turi būti visai išvalytas nuo geležies(III) jonų - $\overset{+++}{Fe}$ *). Geležies(II) heksacianido jonams- $[Fe(CN)_6]^{----}$ identifikuoti galima pavartoti geležies(III) chloridas - $FeCl_3$; reagentas turi būti visai išvalytas nuo geležies(II) jonų - $\overset{++}{Fe}$, nes geležies sulfato - $FeSO_4$ ir kalio geležies(II) heksacianido - $K_4[Fe(CN)_6]$ mišinys neilgai tetrukus darosi tamsiai mėlynas; geležies(III) heksacianidai gali būti patikrinti ir pagal § 795, būtent, reakcijoj su mangano(II) druskomis.

Tiocianatų identifikavimas.

§ 810. Tiocianato jonams - $\overline{CNS}$ identifikuoti galima pavartoti § 802 reakcija; reikia tačiau pastebėti, kad kalbamajai reakcijai kliudo oksalatai, tartratai, fosfatai, geležies(II) heksacianidai, nitritai, sulfitai, tiosulfatai, acetatai, o ypač jodidai; net ir fluoridai bei sulfatai yra čia kenksmingi. Taigi, čia dažnai yra didelio reikalo dar patikrinti tiocianatas pagal § 805, o dar geriau pagal § 804; tam tikrais atvejais galima pasinaudoti žemiau (žiūr. § 811) dedamu būdu.

Chlorido, bromido, jodido, cianido, tiocianato mišinio ištyrimas.

§ 811. Iš pradžių pašalina ir identifikuoja cianido jonus - $\overline{CN}$ pagal § 641. Atpalaiduotą nuo cianido jonų - $\overline{CN}$ tiriamąjį tirpalą parūgština prask. azoto rūgštimi, suleidžia su sidabro nitrato pertekliumi; pasidariusias nuosėdas perplauna vandeniu, paskui stropiai suplaka su amoniako pertekliumi ir visa filtruoja.

Filtrate — sidabro poliamino chloridas, bromidas, tiocianatas; nuosėdose — sidabro jodidas.

Nuosėdas veikia metaliniu cinku (žiūr. § 772), sidabro jodidui suardyti ir su gautuoju tirpalu atlieka reakcijas jodido jonams - $\overline{J}$ identifikuoti.

Filtratą suplaka su amonio sulfidu - $[NH_4]_2S$, nufiltruoja pasidarančias čia nuosėdas (Ag_2S), o tirpalą tiria pagal § 807 (iii) ir § 802.

Geležies(II) heksacianido, geležies(III) heksaciando, tiocianato mišinio ištyrimas.

§ 812. Tiriamąjį tirpalą silpnai parūgština druskos rūgštimi, suleidžia su torio(IV) nitrato - $Th(NO_3)_4$ pertekliumi ir filtruoja.

---

*) Prieš pavartodami geležies(II) sulfatą - $FeSO_4$ iš pradžių virina jo tirpalą su švarios geležinės vielos gabalėliu.

Baltos nuosėdos= **$=Th[Fe(CN)_6]$**	Filtratą suleidžia su kadmio sulfatu, paskui filtruoja.	
	Geltonos nuosėdos$=Cd_3[Fe(CN)_6]_2$. Geležies(III) heksacianidui patikrinti nuosėdas veikia šarmais, mišinį filtruoja, filtratą parūgština druskos rūgštimi ir pagaliau suleidžia su geležies(II) sulfatu. Mėlynos nuosėdos ar tik **mėlynas nudažymas** rodys jonų $\overset{---}{[Fe(CN)_6]}$ esant.	Filtratą suleidžia su geležies(III) chloridu. **Raudonas nudažymas** $=$ **$=Fe(CNS)_3$.**

KETVIRTOJI RŪGŠČIŲ BEI ANIONŲ GRUPĖ — NITRATAS - $\overline{NO}_3$, CHLORATAS - $Cl\overline{O}_3$, PERCHLORATAS - $Cl\overline{O}_4$, JODATAS - $J\overline{O}_3$.

AZOTO RŪGŠTIS - HNO_3, NITRATAI.

§ 813. (i) Bevandenė azoto rūgštis gali būti tik kristalų pavidalu (lyd. temp. — 41°C), o vandeniniam tirpale gali būti bet kurios koncentracijos, pradedant nuo 98,7%; didesnės koncentracijos azoto rūgšties tirpalai jau esti geltonos spalvos del ištirpusio azoto 2-oksido - NO_2. Koncentruotieji azoto rūgšties tirpalai ore rūksta.

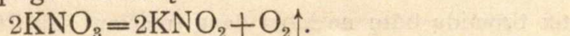
(ii) Vandeniniai azoto rūgšties tirpalai, virinami ilgesnį laiką, pasiekia galų gale 68% koncentracijos, ir tuomet visas skystimas verda pastovioj 120,5°C temperatūroj, lyg jis būtų gryna substancija (žiūr. § 75).

(iii) Azoto rūgštis yra labai stipri rūgštis; ištirpusi vandenyje puikiai disociuojasi į jonus $\overset{+}{H}$ ir $\overline{NO}_3$.

(iv) Konc. azoto rūgštis turi didelę oksidacijos galią.

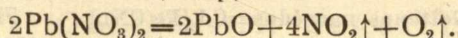
§ 814. Tirpingumas.— Nitratai yra, bendrai imant, tirpūs junginiai, tačiau oksinitratai tokių, antai, metalų kaip, Bi, Sn ir kt. netirpsta vandeny.

§ 815. Kaitros veikimas.— (i) Vieni nitratai, sakysime, šarmingųjų metalų nitratai, kaitinami, lydosi, o paskui atskelia oksigeno pagal schemą:



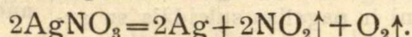
$$2KNO_3 = 2KNO_2 + O_2\uparrow.$$

Kiti, būtent, mažiau bazogeninių metalų nitratai, kaitinami, išskiria metalo oksidą; taip, antai:



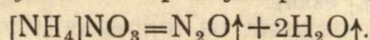
$$2Pb(NO_3)_2=2PbO+4NO_2\uparrow+O_2\uparrow.$$

Pagaliau tauriųjų metalų nitratai, kaitinami, išskiria palaidus metalus; taip, antai:



$$2AgNO_3=2Ag+2NO_2\uparrow+O_2\uparrow.$$

Amonio nitratas - $[NH_4]NO_3$ susiskaido kaitroj labai smarkiai (reakcija turi eksplozijos pobūdį) pagal schemą:

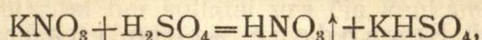


$$[NH_4]NO_3=N_2O\uparrow+2H_2O\uparrow.$$

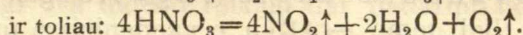
(ii) Nitratai, kaitinami ant anglies, pykštelėja — nitratų oksigenas tuojau jungiasi su anglimi.

§ 816. Rūgščių veikimas.— (i) Prask. sieros rūgštis nesuskaido azoto rūgšties (skirtumas tarp nitratų ir nitritų).

(ii) Konc. sieros rūgštis aukštesnėj temperatūroj išskiria NO_2 garus:

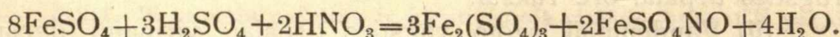


$$KNO_3+H_2SO_4=HNO_3\uparrow+KHSO_4,$$



ir toliau: $4HNO_3=4NO_2\uparrow+2H_2O+O_2\uparrow.$

§ 817. Geležies(II) sulfato - $FeSO_4$ ir konc. sieros rūgšties veikimas („žiedo reakcija").— Reakcija įvyksta pagal schemą:



$$8FeSO_4+3H_2SO_4+2HNO_3=3Fe_2(SO_4)_3+2FeSO_4NO+4H_2O.$$

R e a k c i j o s a t l i k i m a s.— Tiriamąjį tirpalą (apie 0,5 cm.^{3}) sumaišo nedideliam mėgintuvėly su naujai paruoštu koncentruotu ir šaltu geležies(III) sulfato tirpalu, dabar palenkia mėgintuvėlį ir pila sienelėmis konc. sieros rūgšties taip, kad ji, nesusimaišiusi su dirbamuoju mišiniu, nuslinktų mėgintuvėlio dugnan. E s a n t n i t r a t ų, d v i e j ų s k y s t i m ų s u s i d ū r i m o z o n o j a t s i r a n d a ž i e d a s n u o a m e t i s t o i k i r u s v o s s p a l v o s.

P a s t a b a.— (i) Jei tirpale būtų chloridų, bromidų, žiedas gali atsirasti, ir nėsant nitrato, tik tuomet jis turi rusvą spalvą. Chloridų bei bromidų*) poveikiui nustelbti reikia į geležies(II) sulfato - FeSO tirpalą pridėti konc. fosforo rūgšties (žiūr. § 348); tuomet žiedas turi daugiau ametisto spalvos.

---

*) Jei tik bromidų būtų ne labai daug (mažiau kaip 10 mgr.).

(ii) Savaime suprantama, kad tiriamame tirpale neturi būti tokių, antai, metalinių jonų: Ag^{+}, Hg_2^{++}, Pb^{++}, Ba^{++} ir kitų; taip pat neturi būti jodido - J^{-}, nitrito - NO_2^{-}, tiocianato - CNS^{-}, chromato - CrO_4^{--}, jodato - JO_3^{-}, sulfito - SO_3^{--}, tiosulfato - $S_2O_3^{--}$, chlorato - ClO_3^{-}, pagaliau, kompleksinių cianidų ir paprasto cianido jonų.

J a u t r u m a s.— Dar esant kalio, natrio nitrato 0,1 mgr. tiriamojo tirpalo 1 cm.^{3}, reakcija duoda ryškių nurodymų.

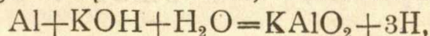
§ 818. M e t a l i n i o c i n k o i r a c t o r ū g š t i e s v e i k i m a s.— R e d u k u o j a a z o t o r ū g š t į i k i n i t r i t o. Pasidarę čia nitrito jonai - NO_2^{-} gali būti identifikuojami pagal § 598. Taigi, kalbamoji reakcija gali būti pavartota nitrato jonams - NO_3^{-} identifikuoti.

R e a k c i j o s a t l i k i m a s.— Suleidžia tiriamąjį tirpalą su natrio acetatu - $NaCH_3CO_2$, jei jis buvo rūgštus, ir su acto rūgštimi - HCH_3CO_2, jei buvo šarmingas arba neutralus; dabar pila sulfanilinės rūgšties ir α-naftilamino tirpalą po 0,5—1 cm.^{3} ir paskui įmeta metalinio cinko gabalėlį. N i t r a t o e s a n t, a t s i r a n d a r a u d o n a s n u d a ž y m a s.

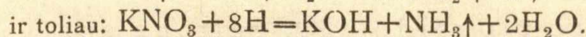
J a u t r u m a s.— Tikrų rezultatų gauna, dar esant nitrato 0,001 mgr. tiriamojo tirpalo 1 cm.^{3}

P a s t a b a.— E s a n t t i r i a m a m e t i r p a l e n i t r i t o, t e n k a j i s p i r m i a u s u a r d y t i; tai galima atlikti tokiu būdu: acto rūgštimi parūgštintą tiriamąjį tirpalą suleidžia su sulfanilinės rūgšties (acto rūgšty) tirpalo pertekliumi, laiko mišinį keletą minučių ir paskui virina 3—4 minutes. Jei dabar dirbamasis mišinys, suleistas su α-naftilamino tirpalu, neduoda jau raudono nudažymo*), tai rodo visą nitritą esant suardytą.

§ 819. Metalinio cinko, aliuminio, Devarda'os lydinio veikimas šarmingame tarpe.— Sklandžiai r e d u k u o j a n i t r a t u s (lygiai kaip ir nitritus) i k i a m o n i a k o; taip, antai:



$$Al + KOH + H_2O = KAlO_2 + 3H,$$



ir toliau: $$KNO_3 + 8H = KOH + NH_3\uparrow + 2H_2O.$$

P a s t a b a.— Reakcija ši dažnai vartojama, kai reikia identifikuoti nitratas, esant dar ir jodido bei kitų kenksmingų § 817 reakcijai anionų; ji atliekama mėgintuvėly, prikišant pa-

*) Reakcijai suvartoja tik dalį dirbamojo mišinio.

skui prie mėgintuvėlio atdaro galo raudoną lakmaus popierėlį, kuris nuo pasidarančio reakcijoj amoniako mėlynuoja.

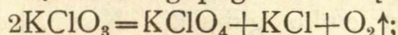
HIDROCHLORATAS - $HClO_3$, CHLORATAI.

§ 820. (i) Bevandenio hidrochlorato - $HClO_3$ negauta, bet jis žinomas yra vandeniniam tirpale, kur turi gana stiprios rūgšties pobūdį, neblogai susiskaidydamas į jonus $\overset{+}{H}$ ir $\overset{-}{ClO_3}$.

(ii) Hidrochloratas ir metalų chloratai turi didelę oksidacijos galią.

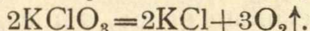
§ 821. Tirpingumas.— Chloratai, bendrai imant, yra tirpūs junginiai; tik kalio chloratas - $KClO_3$ kiek menkiau tetirpsta vandeny*).

§ 822. Kaitros veikimas.— (i) Sausi chloratai, kaitinami (400^0-500^0 C temperatūroj), iš pradžių atpalaiduoja oksigeno dalį maždaug pagal schemą:



$$2KClO_3=KClO_4+KCl+O_2\uparrow;$$

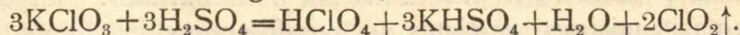
o didesnėj kaitroj ar katalizatorių poveikiu išskiria visą oksigeną:



$$2KClO_3=2KCl+3O_2\uparrow.$$

(ii) Chloratai, kaitinami ant anglies, pykštelėja — chloratų oksigenas umai jungiasi su anglimi.

§ 823. Konc. sieros rūgšties veikimas.— (i) Sausi chloratai, konc. sieros rūgštimi paliesti, tuojau susiskaido, atpalaiduodami geltoną chloro 2-oksidą - ClO_2:



$$3KClO_3+3H_2SO_4=HClO_4+3KHSO_4+H_2O+2ClO_2\uparrow.$$

(ii) Konc. sieros rūgštis veikia ir chloratų tirpalus; čia taip pat pasidaro perchlorato ir chloro 2-oksido - ClO_2.

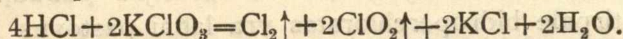
Pastaba.— (i) Reakcijai reikia imti labai nedaug chlorato, nes, didesniems chlorato kiekiams esant, gali įvykti, ypač aukštesnėj temperatūroj, labai smarki eksplozija (pavojinga!).

(ii) Chloro 2-oksido - ClO_2 geltona spalva yra ryški dar ir tuomet, jei sausoj tiriamoj substancijoj chlorato buvo ne daugiau, kaip 0,03 mgr. (jono $\overset{-}{ClO_3}$ pavidalu)*). Re-

*) 20^0C vandens 100 gr. kalio chlorato - $KClO_3$ ištirpsta 7,1 gr., $Ba(ClO_3)_2$ ir $AgClO_3$ tirpingumas yra 2—3 kartus didesnis.

akcijoj išsiskyręs chloro 2-oksidas pasižymi dar ir tuo, kad jis suardo labai praskiesto kalio permanganato - $KMnO_4$ tirpalo spalvą (skirtumas tarp ClO_2 iš vieno šono ir Br_2, J_2 iš kito šono).

§ **824. Druskos rūgšties veikimas.** — Konc. druskos rūgštis veikia chloratus, atpalaiduodama tarp kitko chloro 2-oksido - ClO_2:



$$4HCl + 2KClO_3 = Cl_2\uparrow + 2ClO_2\uparrow + 2KCl + 2H_2O.$$

§ **825. Reduktorių veikimas.** — Metalinis cinkas rūgščiame bei šarmingame tarpe, geležies(II) sulfatas - $FeSO_4$ sieros rūgštimi parūgštintame tarpe, sieros 2-oksidas - SO_2 rūgščiame tarpe ir kai kurie kiti reduktoriai *redukuoja chloratus iki chloridų*; taip pat redukuoja chloratus ir kalio jodidas sieros rūgštimi parūgštintame tirpale, tačiau palaido jodo - J_2 atsiranda čia daug lėčiau, kaip, sakysime, § 592 sąlygomis. Redukcijos reakcijoj pasidaręs chlorido jonas - $\overline{Cl}$ gali būti įrodytas pagal § 745, vadinasi, tokiu būdu gali būti įrodytas ir chlorato jonas - $\overline{ClO_3}$.

Reakcijos atlikimas. — I. *Variantas.* — Tiriamąjį tirpalą parūgština sieros rūgštimi ir suleidžia su sidabro nitratu, pridėdami reagento tiek, kad visas chloridas būtų išskirtas į nuosėdas ($AgCl$ pavidalu); dabar mišinį virina ir filtruoja, o į filtratą deda metalinio cinko keletą gabalėlių, purto ir laiko pusvalandį ar ilgiau; pagaliau visa filtruoja ir filtratą suleidžia su sidabro nitratu; *baltos drumzlės rodys sidabro chlorido - AgCl pasidarius, vadinasi, chlorato jonų* - $\overline{ClO_3}$ *buvus.*

II. *Variantas.* — Tiriamąjį tirpalą parūgština sieros rūgštimi ir suleidžia su sidabro nitrato, pridėdami reagento tiek, kad visas chloridas būtų išskirtas į nuosėdas; dabar mišinį virina ir filtruoja, o į filtratą truputį leidžia SO_2 dujų ar pila SO_2 - vandens ir paskui virina; pagaliau, į dirbamąjį tirpalą pila sidabro nitrato; *baltos drumzlės rodys sidabro chlorido - AgCl pasidarius, vadinasi, chlorato jonų* - $\overline{ClO_3}$ *buvus.*

HIDROPERCHLORATAS - $HClO_4$, PERCHLORATAI.

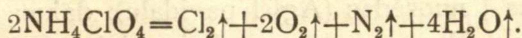
§ 826. (i) Bevandenis hidroperchloratas - $HClO_4$ yra sunkus (lyg. sv. 1,77), ore rūkstantis skystimas, kuris aukštesnėj temperatūroj (sakysime, pradedant nuo 90^0 C) ima kiek skaidytis, atpalaiduodamas ClO_2, O_2. Organinės substancijos (anglis, popieris, eteras ir t. t.) gali smarkiai paveikti hidroperchloratą, reakcija turi čia eksplozijos pobūdį. Vandeniniame tirpale hidroperchloratas yra labai pastovus ir dažnai visai nerodo oksidacijos galios.

(ii) Vandeniniai hidroperchlorato - $HClO_4$ tirpalai, virinami ilgesnį laiką, pasiekia galų gale 72 % koncentracijos ir tuomet visas tirpalas verda pastovioj 203^0 C temperatūroj.

(iii) Hidroperchloratas - $HClO_4$ yra visų stipriausioji rūgštis ir puikiausiai disociuojasi į $\overset{+}{H}$ ir $\overset{-}{ClO_4}$ jonus.

§ 827. Tirpingumas.— Perchloratai yra, bendrai imant, tirpūs junginiai, tik kalio perchloratas - $HClO_4$ menkai, sulyginant, tetirpsta vandeny *), o dar menkiau alkoholy.

§ 828. Kaitros veikimas.— Metalų perchloratai duodasi kaitroj paverčiami chloridais, o amonio perchloratas susiskaido jau ir 200^0 C pagal schemą:



$$2NH_4ClO_4 = Cl_2\uparrow + 2O_2\uparrow + N_2\uparrow + 4H_2O\uparrow.$$

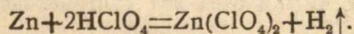
§ 829. Konc. sieros rūgšties veikimas. — Veikia perchloratus tik kaitroj, atpalaiduodama baltus hidroperchlorato - $HClO_4$ garus, event. jo susiskaidymo produktus.

§ 830. Reduktorių veikimas.— (i) Metalai (Fe, Mg, Zn, Al) tiek rūgščiame, tiek šarmingame tirpale beveik visai neredukuoja perchloratų **); neveikia čia ir tokie, antai, reduktoriai, kaip SO_2, $FeSO_4$ rūgščiame tirpale.

---

*) Vandens 100 gr. ištirpsta kalio perchlorato: 0^0 C 0,7 gr., 25^0 C 2,2 gr., 100^0 C 22 gr.

**) Metalinis cinkas ištirpsta hidroperchlorato tirpale pagal schemą:



$$Zn + 2HClO_4 = Zn(ClO_4)_2 + H_2\uparrow.$$

(ii) *Perchloratai duodasi redukuojami iki chloridų:* a) *palaidiems metalams* (Fe, Cu, Sn) *kaitroj veikiant sulydytą substanciją;* reikalinga tik, kad vartojamieji metalai būtų labai smulkių miltelių pavidalu;

b) *geležies(II) hidroksidui*-$Fe(OH)_2$ *paveikus perchloratų tirpalą;* reakciją čia atlieka tokiu būdu: dirbamąją substanciją suleidžia su šarmais, o paskui su geležies(III) sulfato - $FeSO_4$ dideliu perteklium ir visa virina.

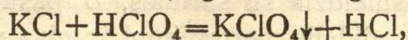
Pastaba. — *Reakcijoj pasidaręs chloridas* gali būti identifikuotas pagal § 745; taigi, pasinaudojant sakytąja reakcija, galima bus identifikuoti ir pats perchloratas. Suprantamas dalykas, kad prieš vykdant visą operaciją reikia pirmiau pašalinti chloratas ($\overline{ClO_3}$); tai galima atlikti, paveikus dirbamąją substanciją metaliniu cinku ir prask. sieros rūgštimi; reikalinga tik veikti reduktorium ilgesnį laiką, idant tikrai visas chloratas virstų chloridu; pasidaręs chloridas reikia, pagaliau, pašalinti sidabro chlorido - AgCl pavidalu.

Reikia pažymėti, kad reagentas — Zn + prask.H_2SO_4 vis delto truputį veikia perchloratą, t. y. kiek redukuoja jį iki chlorido - $\overline{Cl}$. Taigi, perchlorato sakytomis sąlygomis gali visai nebelikti, jei tik jo buvo labai mažai. Tos priežasties dėliai tenka, ieškant perchlorato, dar atlikti *papildomoji reakcija pagal* § 831. Be to, galima pavartoti ir toksai būdas: tiriamąją substanciją suleidžia Erlenmeyer'io kolboje su vandens 20 cm.^{3}, 10 % azoto rūgšties 5 cm.^{3} ir paskui deda dar metalinio magnio *) 0,5 gr. labai mažomis porcijomis; dabar visa švelniai šildo pusvalandį, o paskui virina 3 valandas, vis pridėdami vandens, kad mišinio tūris būtų išlaikytas pastovus; pagaliau visa filtruoja, filtratą suleidžia su $AgNO_3$ perteklium; baltos nuosėdos (AgCl) rodys chlorato - $\overline{ClO_3}$ buvus; sakytas nuosėdas nufiltruoja, o skaidrų skystimą išgarina, liekanas ištirpina vandeny ir veikia geležies(II) sulfatu-$FeSO_4$ bei šarmais. *Perchloratas duodasi čia redukuojamas iki chlorido*-$\overline{Cl}$, *kuris gali būti aptiktas* iš *to, kad tirpalas, nufiltruotas*

*) Metalinis magnis turi būti smulkiausiųjų miltelių pavidalu, be to jis turi būti išvalytas nuo chloro junginių.

nuo geležies hidroksido drumzlių, parūgštintas azoto rūgštimi ir suleistas su sidabro nitratu, padaro baltų nuosėdų ($AgCl$).

§ **831.** Kalio druskų veikimas. — Išskiria iš ne labai praskiestų perchlorato tirpalų charakteringas kristalines nuosėdas (Fig. 20 ir Fig. 21):



$$KCl + HClO_4 = KClO_4 \downarrow + HCl,$$



arba: $\overset{+}{K} + \overset{-}{ClO_4} = KClO_4 \downarrow$.

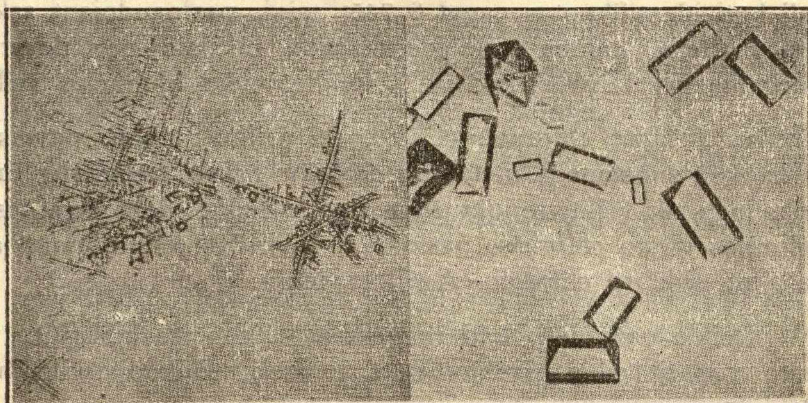


Fig. 20.
$KClO_4$ kristalų (iš koncentruotų tirpalų) mikrofotografijos atvaizdas.

Fig. 21.
$KClO_4$ kristalų (iš praskiestų tirpalų) mikrofotografijos atvaizdas.

Pastaba.— Nagrinėjant $KClO_4$ kristalus per mikroskopą, galima aptikti perchloratas, jei tik jo tirpalo 1 $cm.^3$ *) būtų ne mažiau, kaip 1 mgr.

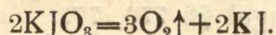
HIDROJODATAS-HJO_3 ($H_2J_2O_6$), JODATAI.

§ **832.** Bevandenis hidrojodatas-HJO_3 ($H_2J_2O_6$) yra bespalvių kristalų pavidalu; kristalai drėgnam ore ištyžta, pritraukdami vandens. Gerai tirpsta vandeny ir rodo stiprios rūgšties savybių: puikiai disociuojasi į $\overset{+}{H}$ ir $\overset{-}{JO_3}$ jonus. Hidrojodatas nesiduoda konc. sieros rūgšties suardomas.

*) Vadinasi, tirpalo 1 laše turi būti $HClO_4$ ne mažiau, kaip 0,4 mgr.

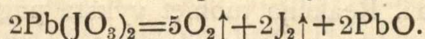
§ 833. Tirpingumas.— Šarmingųjų metalų jodatai gerai tirpsta vandeny, o kiti — menkiau *).

§ 834. Kaitros veikimas.— Vieni jodatai (KJO_3), kaitinami, atpalaiduoja O_2 ir virsta jodidais:



$$2KJO_3 = 3O_2\uparrow + 2KJ.$$

Kiti jodatai, kaitinami, atpalaiduoja O_2 ir J_2:

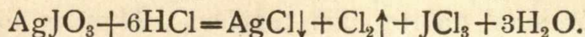


$$2Pb(JO_3)_2 = 5O_2\uparrow + 2J_2\uparrow + 2PbO.$$

§ 835. Sidabro nitrato veikimas.— Išskiria baltas varškės pavidalu sidabro jodato - $AgJO_3$ nuosėdas.

N u o s ė d ų ($AgJO_3$) s a v y b ė s. — (i) Menkai tetirpsta šaltame vandeny, geriau—karštame; gana menkai tetirpsta prask. rūgštyse; ištirpsta amoniake, susidarant kompleksinių sidabro poliamino jonų - $[Ag(NH_3)_n^{+}]$.

(ii) Virinamos drauge su konc. drūskos rūgštimi susiskaido:

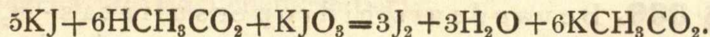


$$AgJO_3 + 6HCl = AgCl\downarrow + Cl_2\uparrow + JCl_3 + 3H_2O.$$

§ 836. Bario chlorido veikimas.— Išskiria baltas bario jodato - $Ca(JO_3)_2$ nuosėdas.

N u o s ė d ų ($Ba(JO_3)_2$) s a v y b ė s. — Ne labai blogai tirpsta karštame vandeny ir prask. rūgštyse.

§ 837. Kalio jodido - KJ veikimas.— P a r ū g š t i n t a m e j o d a t ų t i r p a l e padaro palaido jodo - J_2:



$$5KJ + 6HCH_3CO_2 + KJO_3 = 3J_2 + 3H_2O + 6KCH_3CO_2.$$

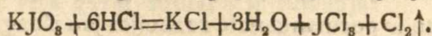
P a s t a b a.— Reakcijoj atsipalaidavęs jodas - J_2 pigu identifikuoti pagal §§ 770, 771; taigi, sakytąja reakcija galima identifikuoti ir pats jodatas.

§ 838. Reduktorių veikimas.— R e d u k u o j a jodatus iš pradžių iki p a l a i d o j o d o - J_2, o p a s k u i i k i j o d i d ų **).

---

*) Vandens 100 cm.³ 20° C ištirpsta sidabro jodato - $AgJO_3$ 0,0039 gr, o bario jodato — $Ba(JO_3)_2$ 10° C ištirpsta 0,2 gr.

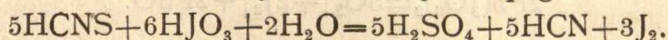
**) Konc. druskos rūgštis taip pat redukuoja jodatus:



$$KJO_3 + 6HCl = KCl + 3H_2O + JCl_3 + Cl_2\uparrow.$$

Pastaba.— (i) Norint gauti palaido jodo - J_2, daugiausia tenka vartoti metalinis cinkas (event. Devarda'os lydinys) + prask. sieros rūgštis; galima vartoti ir hidrazino sulfatas - $N_2H_4H_2SO_4$; reikalinga tik visuomet imti reduktoriaus labai maža, kad susidarytų ne jodido, o tik palaido jodo - J_2; jodas galima identifikuoti pagal §§ 770, 771.

(ii) Redukcijos tikslams galima pavartoti ir tiocianatai. Reakcija tuomet vyksta pagal schemą:



$$5HCNS + 6HJO_3 + 2H_2O = 5H_2SO_4 + 5HCN + 3J_2.$$

Sakytam reikalui suleidžia tiriamąjį tirpalą su prask. sieros rūgštimi ir su krakmolo kleisteriu, o paskui su 1—2 lašais 1% KCNS tirpalo *). Jodatų esant, atsiranda mėlyna spalva. Reakcija pasiseka čia ir tuomet, jei tiriamojo tirpalo 1 cm.^{3} būtų kalio jodato - KJO_3 0,005 mgr., dar gi drauge su $KClO_3$ 60 mgr., KNO_2 250 mgr.; perchloratai čia visai nekliudo.

PENKTOJI RŪGŠČIŲ BEI ANIONŲ GRUPĖ — MANGANATAS - $\overline{\overline{MnO_4}}$, PERMANGANATAS - $\overline{MnO_4}$**), PERSULFATAS - $\overline{\overline{S_2O_8}}$.

HIDROPERSULFATAS - $H_2S_2O_8$, PERSULFATAI.

§ 839. Bevandenis hidropersulfatas - $H_2S_2O_8$ nėra labai pastovus. Vandeny rodo gana stiprios dihidrinės rūgšties savybių ir neblogai disociuojasi į $\overset{+}{H}$ ir $\overline{\overline{S_2O_8}}$ jonus. Turi didelę oksidacijos galią.

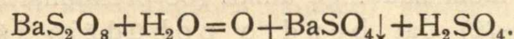
§ 840. Tirpingumas. — Kalio persulfatas ne labai gerai tirpsta vandeny; kitų persulfatų daugelis ($[NH_4]_2S_2O_8$, BaS_2O_8 ir t.t.) yra tirpūs junginiai.

*) KCNS bent kiek didesnieji kiekiai būtų čia labai kenksmingi: jei KCNS būtų 20 kartų daugiau, negu KJO_3, reakcija gali nepasisekti.

**) Manganato ir permanganato reakcijos jau išnagrinėtos §§ 320-326.

§ 841. Kaitros veikimas.— (i) Kalio persulfatas - $K_2S_2O_8$, kaitinamas, atpalaiduoja SO_3 ir ozonizuotą oksigeną.

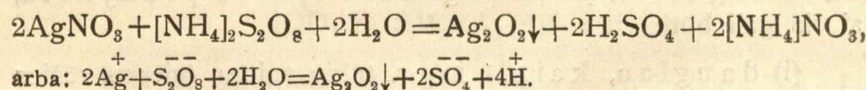
(ii) Persulfatų susiskaidymas iš dalies vyksta jau virimo vandeninių tirpalų temperatūroj; taip, antai:



$$BaS_2O_8 + H_2O = O + BaSO_4\downarrow + H_2SO_4.$$

§ 842. Konc. sieros rūgšties veikimas.— Ištirpina persulfatus, sudarydama 0° C Caro rūgštį - H_2SO_5, kuri turi dar smarkesnių oksidacijos savybių, negu $H_2S_2O_8$.

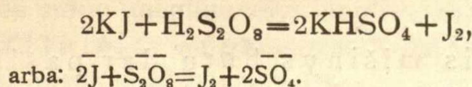
§ 843. Sidabro nitrato veikimas.— Išskiria iš koncentruotų tirpalų juodas nuosėdas:



$$2AgNO_3 + [NH_4]_2S_2O_8 + 2H_2O = Ag_2O_2\downarrow + 2H_2SO_4 + 2[NH_4]NO_3,$$

arba: $2Ag^{+} + S_2O_8^{--} + 2H_2O = Ag_2O_2\downarrow + 2SO_4^{--} + 4H^{+}.$

§ 844. Kalio jodido veikimas. — Redukuoja persulfatus iki sulfatų ir atpalaiduoja jodo - J_2; kad reakcija vyktų kiek ryškiau, reikia pridėti dar sieros rūgšties:



$$2KJ + H_2S_2O_8 = 2KHSO_4 + J_2,$$

arba: $2J^{-} + S_2O_8^{--} = J_2 + 2SO_4^{--}.$

§ 845. Nikelio druskų veikimas. — Šarmų pridėjus, redukuoja persulfatus iki sulfatų ir drauge su šiuo išskiria juodos spalvos aukštesnio valentingumo nikelio oksido nuosėdas (skirtumas tarp H_2O_2 ir $H_2S_2O_8$). Ši reakcija yra labai charakteringa.

§ 846. Reakcija su anilinu - $C_6H_5NH_2$.— Ištirpęs sieros rūgšty anilinas*), šildomas drauge su persulfatu, nusidažo žaliai, mėlynai ir pagaliau juodai. Hidroperoksidas - H_2O_2 tokios reakcijos nerodo.

§ 847. Reduktorių veikimas. — $MnSO_4$, $Pb(NO_3)_2$, $FeSO_4$ ir kiti reduktoriai redukuoja persulfatus iki sulfatų.

---

*) Reagentui paruošti suleidžia 1% sieros rūgšties tirpalo 100 cm.³ su anilino 10 gr., visa gerai suplaka ir filtruoja.

BENDROS PASTABOS PRIE RŪGŠČIŲ (ANIONŲ) ANALIZIO EIGOS.

§ 848. Prieš darant reakcijas atskiroms rūgštims (anionams) aptikti, labai naudinga atlikti (be preliminarinių ištyrimų pagal §§ 46—72) dar bendro pobūdžio ištyrimai, panaudojus kalio permanganatą - $KMnO_4$ ir sidabro nitratą - $AgNO_3$.

Kalio permanganatas - $KMnO_4$ vartojamas bendram ištyrimui tokiu būdu: neutralų tiriamąjį tirpalą praskiedžia iki 5 cm.³, suleidžia su 3-N H_2SO_4 0,5 cm.³ ir po to su 0,1-N $KMnO_4$ 2 lašais. Jei, tokiam šaltam mišiniui pastovėjus keletą minučių (iki 5), permanganato spalva pranyksta, tai čia gali būti:

(i) daugiau, kaip 1 mgr. tokių anionų (vienos rūšies ar keleto rūšių iš karto): arsenito, bromido, geležies(II) heksacianido, jodido, nitrito, sulfido, sulfito, tiocianato, tiosulfato;

(ii) ir daugiau, kaip 10 mgr. oksalato, tartrato.

Jei kalbamasis mišinys būtų dar pašildytas, o permanganato spalva vis delto nepranyktų, tai rodytų nėsant čia oksalato, tartrato, didesnių kiekių (daugiau, kaip 10 mgr.) cianido ir, savaime suprantama, ankščiau ((i) ir (ii)) sakytų anionų.

Sidabro nitratas - $AgNO_3$ vartojamas bendram ištyrimui tokiu būdu: neutralų tiriamąjį tirpalą praskiedžia iki 50 cm.³, suplaka drauge su 0,25-N $AgNO_3$ ir tuojau suleidžia su 5 cm.³ konc. HNO_3; dabar visa šildo ir dar suplaka. Jei tokiomis sąlygomis atsiranda nuosėdų, tai rodo esant čia tokių anionų (vienos rūšies ar keleto rūšių iš karto):

bromido, chlorido, cianido, geležies(II) heksacianido, geležies(III) heksacianido, jodido, sulfido, tiocianato.

§ 849. Nors ir sunku būtų kalbėti apie bendrą sistemingą rūgščių analizio eigą, vis delto reikia pažymėti, kad būtų labai pageidaujama pavartoti § 649 nurodytas bendras

metodas lakioms rūgštims atskirti. O aplamai imant, ištyrimo metodai būna čia labai įvairūs, destis kokia rūgščių (anionų) kombinacija. Viena reikia tik visuomet turėti galvoj: nepašalinus vienos rūšies rūgšties (aniono), dažnai negalima daryti kitos rūgšties (aniono) atžvilgiu identifikacijos reakcijos; taip, antai: nepašalinus chlorato jonų - $\bar{ClO_3}$, negalima daryti tam tikrų reakcijų perchlorato jonams - $\bar{ClO_4}$ identifikuoti; nepašalinus nitrito jonų - $\bar{NO_2}$, negalima daryti § 817 ir § 819 reakcijų nitrato jonams - $\bar{NO_3}$ identifikuoti ir t.t.

PALAIDI ELEMENTAI — ANGLIS, CHLORAS, BROMAS, JODAS, SIERA, SILICIS.

§ 850. Anglies identifikavimas. — (i) Palaida anglis dažnai pigiai duodasi aptinkama iš to, jog ji sudega, jei būtų kaitinama liepsnoj ant platinos, porcelenos plokštelės. Kai tiriamoji substancija sunkiai tedega liepsnoj, galima pabandyti pakaitinti ji drauge su kalio chloratu - $KClO_3$ kvarco ar Jenos stiklo mėgintuvėly; anglies esant, kaitinamasis mišinys pykšteléja arba ima smilkti; atsipalaiduojančias dujas tąsyk tiria pagal § 580.

(ii) Jei anglis būtų karbido (pav. lydiniuose) pavidalu, tenka vartoti daugiau komplikuotieji metodai. Taip, antai, kartais tenka tiriamoji substancija sumaišyti su švino chromatu - $PbCrO_4$ ir kaitinti Jenos stiklo vamzdely, praleidžiant dar oksigeno - O_2 srovę. Reakcijoj pasidarusios dujos (CO_2) reikia leisti pro kalcio hidroksido - $Ca(OH)_2$ tirpalą, kalcio karbonato - $CaCO_3$ nuosėdoms gauti.

Pastaba.— Gali atsitikti, kad anglis gali likti nepastebėta: tirpinant kai kuriuos karbidus rūgštyse (HCl, prask. H_2SO_4), išsiskiria lakūs anglies ir hidrogeno junginiai; antra vertus, veikiant karbidus ir palaidą anglį aqua regia ar kitais oksidatoriais, anglis gali būti visai oksiduota iki lakaus anglies 2-oksido - CO_2.

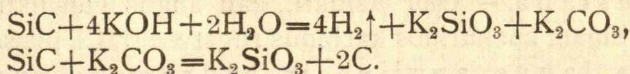
§ 851. Palaidų haloidų — Cl_2, Br_2, J_2 identifikavimas.— (i) Palaidi bromas - Br ir jodas - J_2 gali būti aptikti pagal §§ 756, 758, 759 ir pagal §§ 770, 772.

(ii) Palaidas chloras - Cl_2 aptinkamas ne tik iš to, kad jis yra smarkus oksidatorius kalio jodido, kalio bromido, indigo atžvilgiu, bet ir iš to, kad jis, oksiduodamas metalinį gyvsidabrį, padaro baltų Hg_2Cl_2 nuosėdų, kurios labai menkai tetirpsta prask. druskos rūgšty (skirtumas tarp palaido chloro - Cl_2 ir hidrohipochlorito - HClO.

§ 852. Fosforo identifikavimas.— Palaidas fosforas duodasi aptinkamas iš to, jog jis, konc. azoto rūgšties veikiamas, virsta fosforo rūgštimi, kuri pigu identifikuoti pagal § 687.

§ 853. Sieros identifikavimas. — Palaida siera duodasi aptinkama iš to, jog ji: a) kaitinama ant platinos plokštelės, dega melsva liepsna, paleisdama SO_2 dujų; b) kaitinama kaitinamame vamzdely, duoda geltono sublimato (žiūr. § 47); c) sulydyta su soda, virsta natrio sulfidu ir tuomet rodo kepenų reakciją (žiūr. §§ 71, 72); d) konc. azoto rūgšties, natrio peroksido ir kitų smarkių oksidatorių veikiama, virsta sieros rūgštimi, sulfatu; e) tirpsta (jei būtų sausa!) anglies 2-sulfide-CS_2, benzole-C_6H_6 *).

§ 854. Silicio identifikavimas.— Palaidas silicis duodasi aptinkamas iš to, jog jis oksidatorių (sakysime, konc. azoto rūgšties) duodasi oksiduojamas iki silicio rūgšties, kuri jau pigu identifikuoti pagal §§ 714, 718, 719. Geležies, vario siliciduose, karborundume (SiC) tenka silicis pirmiau oksiduoti, lydant nikelio ar platinos tigly su natrio ar kalio šarmais, su $Na_2CO_3+K_2CO_3$ mišiniu. Reakcija čia vyksta pagal schemas:



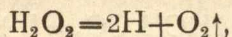
$$SiC+4KOH+2H_2O=4H_2\uparrow+K_2SiO_3+K_2CO_3,$$
$$SiC+K_2CO_3=K_2SiO_3+2C.$$

Pastaba.— Veikiant druskos rūgštimi metalų su siliciu lydinius, gali išsiskirti silicio ir hidrogeno junginių dujų pavidalu; taigi, tirpinant lydinius, kartais galima visai netekti silicio bei jo junginių.

*) 20° C 100 gr. benzolo ištirpsta sieros 1,7 gr., anglies 2-sulfido tokiame pat kieky — 29,8 gr.

HIDROPEROKSIDAS - H_2O_2.

§ 855. (i) Bevandenis hidroperoksidas - H_2O_2 yra nepastovus junginys (lyd. temp. — 1,7° C). Vandeniniai jo tirpalai taip pat duodasi susiskaidomi, jei būtų veikiami: a) purtniosios (koloidalios) platinos; b) mangano 2-oksido; c) šiurkštaus paviršiaus (stiklo miltelių, anglies) ir t. t. Rūgščiame tarpe hidroperoksidas - H_2O_2 išsilaiko geriau, kaip šarmingame. Hidroperoksidas, susiskaidydamas, išskiria oksigeno pagal schemą:



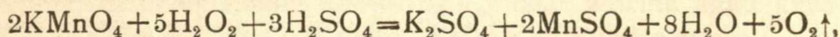
$$H_2O_2=2H+O_2\uparrow,$$

ir tuč tuojau: $2H+H_2O_2=2H_2O$.

(ii) Rūgščiame tarpe hidroperoksidas (nors ir nevisuomet) pasireiškia kaipo oksidatorius.

(iii) Hidroperoksidas - H_2O_2 yra silpna rūgštis ir vandeniniam tirpale truputį disociuojasi į $\overset{+}{H}$ ir $\overset{-}{HO_2}$ jonus.

§ 856. Reakcija su kalio permanganatu $KMnO_4$. — Parūgštintame tirpale reakcija vyksta, pranykstant raudonai violetinei permanganato spalvai, pagal schemą:

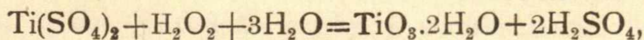


$$2KMnO_4+5H_2O_2+3H_2SO_4=K_2SO_4+2MnSO_4+8H_2O+5O_2\uparrow,$$

arba: $2\overset{-}{MnO_4}+5H_2O_2+6\overset{+}{H}=2\overset{++}{Mn}+8H_2O+5O_2\uparrow$.

o neutraliame tarpe pasidaro mangano 2-oksido - MnO_2 ir palaido oksigeno.

§ 857. Reakcija su titano sulfatu - $Ti(SO_4)_2$. — Titano sulfato tirpalas *), hidroperoksido - H_2O_2 paveiktas, duoda nudažymą nuo geltonos iki geltonai oranžinės spalvos:



$$Ti(SO_4)_2+H_2O_2+3H_2O=TiO_3.2H_2O+2H_2SO_4,$$

arba: $\overset{++++}{Ti}+H_2O_2+3H_2O=TiO_3.2H_2O+4\overset{+}{H}$.

§ 858. Perchromo rūgšties reakcija. — Suleidus sieros rūgštimi parūgštintą chromato tirpalą su eteru, o paskui su

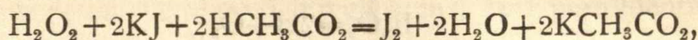
---

*) Reakcijai tinka 2% titano sulfato sieros rūgštimi parūgštintas tirpalas.

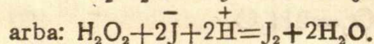
tiriamuoju skystimu ir visa suplakus, atsiranda, H_2O_2 esant, mėlynas etero sluoksnio nudažymas (žiūr. § 369).

Pastaba.— Ši reakcija yra viena jautriausiųjų hidroperoksidui - H_2O_2 identifikuoti, kartu su šiuo ji yra ir labai charakteringa.

§ 859. Reakcija su kalio jodidu - KJ. — Parūgštintame tirpale padaro palaido jodo - J_2:



$$H_2O_2 + 2KJ + 2HCH_3CO_2 = J_2 + 2H_2O + 2KCH_3CO_2,$$



arba: $H_2O_2 + 2\overset{-}{J} + 2\overset{+}{H} = J_2 + 2H_2O.$

VI. DALIS.

TIRIAMOSIOS SUBSTANCIJOS PARUOŠIMAS.

SUBSTANCIJOS PARUOŠIMAS METALAMS (KATIONAMS) TIRTI.

§ 860. Jau iš pat pradžių tenka pažymėti, kad, norint tirpinti tiriamąją substanciją, pirmiau reikia ji gerai susmulkinti; ypač tai svarbu, kai substancija yra „netirpi", kai tenka lydyti ji, sakysime, su kalio disulfatu - $K_2S_2O_7$, su natrio peroksidu - Na_2O_2, su Na_2CO_3 + + K_2CO_3 mišiniu. Tokiais atvejais tiriamosios substancijos gabalėlius sudaužo plieno grūstuve, o paskui sutrina agato grūstuve iki smulkiausiųjų miltelių; tokius miltelius patartina persijoti per šilkinį audeklą; likusioji ant audeklo dalis reikia dar kartą gerai sutrinti ir paskui vėl sijoti ir t. t., kol visa paimtoji porcija bus tikrai gerai ir vienodai susmulkinta*). Jei tiriamoji substancija nepriderėtų prie „netirpių", ji gali būti paleidžiama į darbą ir kiek rupesnių miltelių pavidalu. Metaliniai lydiniai turi būti druožlių ar piūvenų pavidalu.

§ 861. Pradedant tirpinti tiriamąją substanciją, tenka iš pradžių veikti ji paprasčiausiu tirpikliu t. y. vandeniu: dažnai pasiseka ekstraguoti vandeniu žymi mišinio dalis, o kartais vandens veikiama substancija visa ištirpsta. Kalbamojo tirpiklio reikia vartoti pakartotinai, kiek-

*) Reikia dėti pastangų, kad visa porcija būtų gerai susmulkinta ir kad paimtoji darban tiriamosios substancijos dalis tikrai reprezentuotų visą gautąją porciją.

vieną kartą nupilant (nudekantuojant) suvartotą vandens porciją, paskui užpilant naują ir visa gerai suplakant. Užbaigiant tirpinimo operaciją reikia vartoti karšto (verdančio) vandens.

Kad nustatytų, ar daug substancijos ištirpo vandeny, mažą gautojo tirpalo dalį garina ant platinos plokštelės ir žiūri, kiek palieka čia sausos substancijos.

§ 862. Neištirpusią vandeny substanciją, nors jos būtų ir labai maža, nufiltruoja ar nudekantuoja ir paskui tirpina rūgštyse. Šiam reikalui neištirpusią substanciją (kiek jos beliktų, nufiltravus ar nudekantavus), perkelia į porcelenos lėkštelę ar Erlenmeyer'io kolbutę ir apipila ją praskiesta druskos rūgštimi ir šildo *) ilgesnį laiką. Substancijai ne visai ištirpus, skystimą nudekantuoja, o liekanas dar keletą kartų veikia prask. druskos rūgštimi. Pagaliau, likusią neištirpusią dalį apipila dar konc. druskos rūgštimi ir visa virina gana ilgą laiką. Atliekant šią operaciją, reikia dėti visų pastangų, kad būtų vartojama kiek galima mažiau rūgšties, nes dideli rūgšties kiekiai apsunkina analizį ir kainuoja daug laiko bei pinigų; negalima tačiau nutylėti, kad tikrais atvejais ištirpimas įvyksta tik tuomet, kai bus ilgai ir intensingai veikiama rūgštimi.

Visos druskos rūgšties ekstrakto porcijos surenkamos į vieną krūvą ir garinamos iki mažo tūrio. Gautąjį tokiu būdu skystimą paleidžia į sistemingą kationų (metalų) eigą. Jame gali būti visų analitinių grupių, išskiriant tik pirmąją grupę ($\overset{+}{Ag}$, $\overset{++}{Hg_2}$, iš dalies $\overset{++}{Pb}$).

Pastaba.— Pavartojus druskos rūgštį kaipo tirpiklį, tam tirkrais atvejais susidaro komplikacijų:

(i) atsiranda netirpių chloridų ($AgCl$, Hg_2Cl_2, iš dalies ir $PbCl_2$);

(ii) išeina garais $AsCl_3$, $SnCl_4$, $HgCl_2$, jei tirpalas būtų virinamas ilgą laiką (žiūr. §§ 120, 153).

*) Jei tiriamojoj substancijoj būtų pirmosios analitinės grupės kationų ($\overset{+}{Ag}$, $\overset{++}{Hg_2}$, o iš dalies $\overset{++}{Pb}$), arba jei tai būtų tokių, antai, metalų, kaip Ag, Pb, Cu, Ni, Co ir t. t. lydinys, reikia jau iš pat pradžių vartoti azoto rūgštis.

Be to, druskos rūgštis pagrindiniai pakeičia tiriamosios substancijos sudėtį; taip, antai, polisulfidai ir tiosulfatai išskiria palaidos sieros nuosėdų; chromatai, manganatai, permanganatai, karštos konc. druskos veikiami, išskiria palaido chloro ir t.t.

§ **863.** Druskos rūgšties ekstraktas dažniausiai tenka suleisti drauge su vandeniniu ekstraktu ir analizuoti iš vieno; tam tikrais atvejais, sakysime, kai tiriamoj substancijoj esti drauge Na_2SO_4 ir $BaCO_3$ ar panašiai, patartina paleist į analizį kiekvienos rūšies (t. y. vandeninį ir rūgšties) ekstraktą atskirai; atskiras kiekvieno ekstrakto analizis yra naudingas ypač tuomet, kai į vandeninį ekstraktą pateko (ištirpo) daug tiriamosios substancijos. Nėsant čia bendrų taisyklių, praktikantui tenka pačiam kiekvienu atveju išspręsti klausimas, ar jam analizuoti pavieniai ekstraktai, ar sujungtą vieną ekstraktą.

§ **864.** Neištirpusią vandeny ar druskos rūgšty tiriamosios substancijos dalį apipila prask. azoto rūgštimi ir šildo ilgesnį laiką. Substancijai ne visai ištirpus, skystimą nudekantuoja, o liekanas apipila prask. azoto rūgštimi. Pagaliau, likusią neištirpusią dalį apipila konc. azoto rūgštimi ir visa virina gana ilgą laiką. Kai ištirpimo procesas atrodys jau sustojęs, konc. azoto rūgšties tirpalą truputį praskiedžia vandeniu ir nufiltruoja ar nudekantuoja nuo neištirpusių liekanų ir paskui išgarina iki visai mažo tūrio; tai daro konc. rūgšties pertekliui pašalinti. Pagaliau visas azoto rūgšties ekstrakto porcijas sujungia į krūvą.

Pastaba.— Pavartojus azoto rūgštį kaipo tirpiklį, tam tikrais atvejais susidaro komplikacijų:

(i) gali išeit į nuosėdas netirpūs SnO_2.aq., Sb_2O_5.aq. *);

(ii) sieros junginiai gali būti oksiduoti iki sieros rūgšties; be to, čia gali atsirasti iš polisulfidų palaidos sieros nuosėdų; trivalentis arsenikas - As(III) gali būti oksiduotas iki pentavalenčio - As(V);

(iii) tokie, antai, metalai, kaip geležis, aliuminis, chromas ir t.t., pavartojus konc. azoto rūgštį, darosi „pasyvūs" ir neištirpsta.

*) SnO_2.aq., Sb_2O_5.aq. daugiausia atsiranda, kai veikiama karšta konc. azoto rūgštimi; prask. azoto rūgštis yra mažiau šiuo atžvilgiu pavojinga.

§ 865. Jei pirmosios analitinės grupės nebūtų, tai visas azoto rūgšties ekstrakto porcijas suleidžia su druskos rūgšties ekstraktu (event. dar su vandeniniu ekstraktu) ir visa garina iki visai mažo tūrio, o paskui, pripylę konc. druskos rūgšties ir dar kiek išgarinę, paleidžia į analizį.

Jei tiriamoj substancijoj būtų ir pirmosios analitinės grupės kationų arba kiltų tam tikrų abejonių šiuo atžvilgiu, tai iš pradžių paruošia vandeninį ekstraktą, o paskui azoto rūgšties ekstraktą, pavartodami tik praskiestą azoto rūgštį; sakytus ekstraktus tiria pagal §§ 136 — 140 pirmosios analitinės grupęs nariams aptikti. Liekanas nuo vandeninio ekstrakto ir nuo azoto rūgšties ekstrakto dabar bando tirpinti druskos rūgšty, praskiestoj ir koncentruotoj pagal §§ 862, 863, paskui koncentruotoj azoto rūgšty ir, pagaliau, jei būtų reikalo, dar aqua regia. Gautąjį tokiu būdu tirpalą suleidžia su pirmosios analitinės grupės (§ 136) filtratu, garina iki visai mažo tūrio, o paskui, pripylę konc. druskos rūgšties ir dar kiek išgarinę, paleidžia į analizį.

Čia dar sykį reikia pabrėžti, kad kartais labai naudinga analizuoti vandeninį ekstraktą atskirai nuo rūgščių ekstrakto (žiūr. § 863).

§ 866. Esant kai kurių sulfidų ir palaidų metalų, nei druskos rūgštis, nei azoto rūgštis, atskirai pavartotos, negali paveikti netirpių liekanų; tokiais atvejais tenka pavartoti aqua regia (HCl 3 tūriai+HNO_3 1 tūris).

Imant šį tirpiklį, tenka pirma nudekantuoti ar nufiltruoti skystimas nuo neištirpusių liekanų, o pačios liekanos nuplauti vandens srove į porceleno lėkštelę ar Erlenmeyer'io kolbą, nugarinti vanduo ir tik po to apipilti substanciją aqua regia ir šildyti. Jei ir dabar neįvyktų ištirpimo iki galo, pila dar konc. druskos rūgšties ir truputį konc. azoto rūgšties ir visa virina.

Pastaba. — Neištirpusios aqua regia liekanos galima mėginti tirpinti dar ir tokiuose, antai, reagentuose:

a) Kalio šarmuose - KOH. Šarmai patartina vartoti ypač tuomet, kai yra davinių manyti esant čia arseniko, alavo, stibio sulfidų *). Jei šiuo būdu paruoštas tirpalas būtų paskui parūgštinamas, tai į nuosėdas vėl eina sakytų sulfidų. Be arseniko, alavo, stibio sulfidų, šarmuose gali ištirpti švino sulfato, amfoterinių bei rūgščių oksidų, palaidų elementų (sieros, silicio, fosforo, boro) ir t.t. **).

b) Amoniake - NH_3. Amoniakas patartina vartoti ypač tuomet, kai esti netirpių sidabro junginių. Dalykas čia tas, kad tokie, antai, netirpūs sidabro junginiai, kaip AgBr, AgJ, AgCN, AgCNS, aqua regia ilgesnį laiką veikiami, duodasi paverčiami sidabro chloridu - AgCl, o pastarasis junginys neblogai ištirpsta amoniake. Jei šiuo būdu paruoštas tirpalas būtų paskui parūgštinamas, tai į nuosėdas vėl eina sidabro chlorido - AgCl.

c) Amoniako ir konc. amonio acetato (event. tartrato) mišiny. Čia gali ištirpti švino sulfato (žiūr. § 130).

d) Konc. $HCl+Br_2$ mišiny, konc. $HCl+H_2O_2$ mišiny. Čia duodasi ištirpinami metalų sulfidai ir patys palaidi metalai.

§ 867. Rūgštyse ir aqua regia neištirpusią substanciją paprastai vadina **„netirpia substancija"**. Dažniausia tai esti —

*) Arseniko, alavo, stibio sulfidai yra spalvoti — geltonos, rusvos, raudonos, juodos (mineralinis Sb_2S_3) spalvos; taigi, jei dirbamoji „netirpi substancija" būtų bespalvė, tai rodytų esant čia mažai sakytų sulfidų ar net visai jų nėsant.

**) Virinant tiriamąją netirpią substanciją drauge su kalio šarmais, įvyksta dar ir tokių, antai, reakcijų:

(i) Berlino mėlis duoda kalio geležies(II) heksacianido - $K_4[Fe(CN)_6]$ ir geležies hidroksido - $Fe(OH)_3$;

(ii) vario geležies(II) heksacianidas duoda kalio geležies(II) heksacianido - $K_4[Fe(CN)_6]$ ir vario oksido - CuO;

(iii) cinko geležies(II) heksacianidas ištirpsta — pasidaro kalio cinkato - ZnO_2HK ir kalio geležies(II) heksacianido - $K_4[Fe(CN)_6]$

(iv) švino chromatas - $PbCrO_4$ ištirpsta — pasidaro kalio plumbito - PbO_2HK ir kalio chromato - K_2CrO_4;

(v) gali ištirpti aliuminio oksido, silicio rūgšties, stibio ir alavo oksidai.

1. Sulfatai: $BaSO_4$, $SrSO_4$, $PbSO_4$, anhidridinis $Cr_2(SO_4)_3$.

2. Sidabro junginiai: AgCl, AgBr, AgJ, AgCN, AgCNS.

3. Oksidai: Sb_2O_5, Sb_2O_4 *), SnO_2, Al_2O_3, Cr_2O_3, $FeO.Cr_2O_3$, SiO_2.

4. Silikatai**).

5. Fluoridai (CaF_2, Na_3AlF_6 ir kiti), kai kurie silicio heksafluoridai.

6. Kai kurie mineraliniai ir dirbtini sulfidai (SnS_2, As_2S_3, As_2S_2, o ypač sulfidų kombinacijos).

7. Kompleksiniai cianidai, ypač geležies(II) heksacianidai ir geležies(III) heksacianidai.

8. Lydytas švino chromatas.

9. Palaidi elementai C, Si, S, B ir kai kurie karbidai (ypač karborundumas).

Kokios rūšies yra „netirpi substancija", galima ir reikalinga nustatyti atskirų preliminarinių reakcijų keliu***); tik po to galima imtis tinkamų priemonių „netirpiai substancijai" suardyti.

NETIRPIŲ SUBSTANCIJŲ SUARDYMAS.

§ 868. 1. Jei būtų gauta nurodymų esant netirpių sulfatų ($BaSO_4$, $SrSO_4$, $CaSO_4$, $PbSO_4$), tai tiriamąją substanciją virina drauge su koncentruotu sodos tirpalu (žiūr. § 453 nurodymus); o jei čia būtų anhidridinio chromo sulfato - $Cr_2(SO_4)_3$, tai substanciją lydo su natrio peroksidu - Na_2O_2 nikelio tigly (žiūr. § 189 nurodymus). Lydymas su $Na_2CO_3+K_2CO_3$ mišiniu (žiūr. § 720 (ii) nurodymus) nikelio ar platinos tigly taip pat duoda neblogų rezultatų — netirpūs sulfatai duodasi suardomi; reikia tik lydinys iš pradžių ekstraguoti karštu vandeniu, o ne rūgštimi, kad nesusidarytų vėl netirpių $BaSO_4$, $SrSO_4$, $PbSO_4$

*) Sb_2O_5, Sb_2O_4 tirpsta konc. HCl, bet tik visai iš lėto.

** Žymi silikatų dalis netirpsta nei rūgštyse, nei aqua regia.

***) Taip, antai, sidabras, būdamas netirpių junginių pavidalu, duodasi pažįstamas pagal § 69 (i) ir § 72, stibis — pagal § 171 ir t. t.

(natrio sulfatui paveikus ištirpusias bario, stroncio, švino druskas); gautos liekanos, toliau. reikia gerai perplauti vandeniu, o paskui tirpinti rūgštyse (HCl).

2. Jei būtų gauta nurodymų esant *netirpių sidabro junginių*, tai tiriamąją substanciją suvilgina prask. sieros rūgštimi ir paskui veikia metaliniu cinku (žiūr. § 98 ir § 749 (ii)); galima dar pavartoti lydymas su $Na_2CO_3+K_2CO_3$ mišiniu (žiūr. § 749 (ii)) nikelio ar platinos tigly.

3. (i) Jei būtų gauta nurodymų esant *netirpių stibio ir alavo oksidų*, tai tiriamąją substanciją lydo su Na_2CO_3+ $+K_2CO_3+S$ mišiniu.

Lydymo operacijos atlikimas.— Tiriamąją „netirpią substanciją" sumaišo su $Na_2CO_2+K_2CO_3$ mišinio 3 dalimis ir su sieros tokiu pat kiekiu. Visa gerai sutrina ir sudeda į porcelenos tiglį, paskui kiek užberia iš viršaus $Na_2CO_3+K_2CO_3$ mišiniu. Dabar ima kaitinti tiglį, reguliuodami liepsną taip, kad būtų, kiek galima, išvengta sieros sublimacija ir kad liktų (reakcijai su oksidais) pakankamas sieros kiekis. Praslinkus pusvalandžiui ar daugiau laiko, lydinį aušina, šildo su vandeniu, kol bus ektraguota visa tirpioji mišinio dalis ir pagaliau filtruoja.

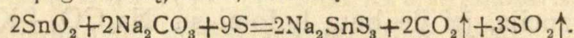
Filtratas.— *Stibio, alavo, event. arseniko tiodruskos* (tiostibiatai, tiostanatai, event. tioarsenatai); toliau, čia gali būti ir *silikatų*.

Liekanos.— Kitų (*grupės II*) metalų *sulfidai*; *grupės III* metalų *sulfidai bei hidroksidai*; *karbonatai, netirpūs sulfatai, silikatai, silicio 2-oksidas, nesunaudotoji palaida siera*.

Parūgštinus filtratą druskos rūgštimi (rūgšties didelis perteklius vengtinas!), eina į nuosėdas sulfidai (stibio, alavo, event. arseniko), o iš dalies ir silicio rūgštis. Sulfidų nuosėdos nufiltruojamos ir analizuojamos pagal §§ 238—240.

Pastaba.— (i) Lydymas su $Na_2CO_3+K_2CO_3$ mišiniu ir siera atliekamas tik su „netirpia substancija", todel tokioj substancijoj, vadinasi, ir lydiny, gali būti tik § 867 nurodytų substancijų.

(ii) Lydant stibio alavo oksidus su $Na_2CO_3+K_2CO_3+S$ mišiniu, reakcija vyksta pagal tokią, antai, schemą:



$$2SnO_2+2Na_2CO_3+9S=2Na_2SnS_3+2CO_2\uparrow+3SO_2\uparrow.$$

(ii) Jei būtų gauta nurodymų esant *netirpių aliuminio, chromo, alavo oksidų*, vartoja lydymą su natrio peroksidu - Na_2O_2 (žiūr. § 139) nikelio ar platinos tigly.

(iii) Jei būtų gauta nurodymų esant *netirpių aliuminio, geležies oksidų*, vartoja lydymą su kalio disulfatu- $K_2S_2O_7$ (žiūr. § 355) kvarco ar porcelenos tigly.

4. Jei būtų gauta nurodymų esant netirpių silikatų ar silicio 2-oksido, viena substancijos porciją lydo su $Na_2CO_3+K_2CO_3$ mišiniu nikelio ar platinos tigly, o antrą porcijoj kaitina su kalcio karbonato - $CaCO_3$ ir amonio chlorido - $[NH_4]Cl$ mišiniu (žiūr. § 720) nikelio ar platino tigly; galima pavartoti čia ir garinimas su hidrofluoridu - HF platinos inde.

5. Jei būtų gauta nurodymų esant netirpių fluoro junginių, vartoja lydymą su kalio disulfatu - $K_2S_2O_7$ platinos tigly ar garinimą su konc. sieros rūgštimi platinos tigly. Galima čia pavartoti ir garinimas su konc. azoto rūgštimi ir silicio 2-oksidu (žiūr. 675 (ii)); tokiais atvejais visa operacija gali būti vedama porceleno induose.

Pastaba.— Kadangi aliuminio fluoridas kartais sunkiai tesiduoda konc. sieros rūgšties suardomas, tai garinimo operacija reikia vesti čia gana intensingai.

6. Jei būtų gauta nurodymų esant netirpių sulfidų, vartoja lydymą su natrio peroksidu - Na_2O_2 nikelio tigly (žiūr. § 189); patartina tik prieš tai gerai paveikti tiriamoji substancija aqua regia, nes sulfidų daugelis vis delto ištirpsta, jei būtų ilgą laiką veikiama aqua regia. Kartais neblogai čia veikia ir lydymas su $Na_2CO_3+K_2CO_3$ nikelio ar platinos tigly.

7. Kompleksiniai cianidai pigiai duodasi suardomi, jei jie būtų garinami drauge su konc. sieros rūgštimi arba lydomi (kvarco ar porcelenos tigly) su kalio disulfatu - $K_2S_2O_7$.

8. Lydytas švino chromatas pigiai duodasi suardomas, jei jis būtų lydomas su $Na_2CO_3+K_2CO_3$ mišiniu, su natrio peroksidu - Na_2O_2 (nikelio tigly).

9. Palaidi silicis, boras, siera pigiai pavirsta tirpia substancija, jei jie būtų lydomi su $Na_2CO_3+K_2CO_3$ mišiniu (žiūr. § 854), su natrio peroksidu - Na_2O_2. Natrio peroksidas gerai veikia ir palaidą anglį.

Pastaba.— Sulydžius tiriamąją substanciją su natrio peroksidu ir radus lydiny karbonatą, vis delto negalima tvirtinti, kad čia būta anglies, nes natrio karbonato gali būti ir pačiam reagente—natrio perokside - Na_2O_2.

KENKSMINGŲ KOMPONENTŲ PAŠALINIMAS.

§ 869. Kaip jau paminėta § 389, fluoridai, silikatai, kompleksiniai cianidai, fosfatai, organiniai junginiai ir, pagaliau, boratai kliudo atskirti trečiosios analitinės grupės kationus nuo ketvirtosios ir penktosios grupių kationų. Taigi, sakytos rūšies substancijos, nors jos ir būtų tirpios, turi būti pašalintos iš trečiosios, ketvirtosios ir penktosios grupės kationų mišinio.

a) Fluoridai galima pašalinti, garinant dirbamąją substanciją su konc. sieros rūgštimi arba lydant ją su kalio disulfatu - $K_2S_2O_7$. Visa tai reikia atlikti platinos induose, nes išsiskirįs hidrofluoridas - HF gali veikti indo sieneles; taigi, čia galėtų patekti aliuminio, silicio ir kitų elementų į dirbamąją substanciją.

Fluoridai galima pašalinti ir kitu būdu: garinant dirbamąją substanciją su konc. $HNO_3+[NH_4]NO_3$ mišiniu, o dar geriau su konc. HNO_3+SiO_2 mišiniu (žiūr. § 675 (ii)) *). Tokia operacija galima atlikti ir porcelenos induose.

b) Silikatai (tirpūs) gali būti suardyti ir silicio rūgštis gali būti pašalinta, kai dirbamoji substancija bus keletą kartų sausai garinama su konc. druskos rūgštimi ir paskui šildoma iki 120° C **) (žiūr. § 711) ir kai pasidariusi netirpi silicio rūgštis paskui bus išplauta ir atskirta (nudekantuota, nufiltruota) nuo tirpios dalies.

c) Kompleksiniai cianidai galima suardyti, garinant dirbamąją substanciją su konc. sieros rūgštimi arba lydant ją su kalio disulfatu - $K_2S_2O_7$.

d) Fosfatų ir organinių junginių pašalinimas atliekamas pagal §§ 390—402 nurodymus.

e) Boro rūgštis ir boratai galima iš dalies pašalinti pasinaudojant metilo (event. etilo) borato lakumu (žiūr. § 667); toksai boro rūgšties pašalinimo būdas nėra visai tobū-

---

*) Prieš garinant mišinį, reikia gerai sutrinti sausa substancija (tiriamoji substancija$+SiO_2$).

**) As ir Hg šios operacijos sąlygomis eina garais (žiūr. §§ 120, 153) todel silicio rūgštis reikia pašalinti tik po to, kai pirmųjų dviejų analitinių grupių metalai jau bus atskirti.

las, bet, antra vertus, nedideli boro rūgšties kiekiai nėra jau labai kenksmingi: esant didesnių amonio chlorido kiekių, menkai tepasidaro kalcio, stroncio, bario boratų nuosėdų. Galima ir visai nepašalinti boro rūgšties, tik tąsyk reikia, atskiriant trečios analitinės grupės kationus nuo ketvirtosios ir penktosios, pridėti į dirbamąjį mišinį daugiau amonio chlorido.

SUBSTANCIJOS PARUOŠIMAS RŪGŠTIMS (ANIONAMS) TIRTI.

§ **870.** Originalios tiriamosios substancijos porcija (0,1 — 0,3 gr.) arba atatinkamas tiriamojo tirpalo kiekis suleidžiamas su prisotintu sodos tirpalu ir visas mišinys virinamas dideliame porcelenos tigly ar porcelenos lėkštelėj 10—15 min., vis pripilant naujų vandens porcijų, kad, vandeniui begaruojant, nesusidarytų daug paties reagento, t. y. natrio karbonato, nuosėdų; virinimo metu patartina indas (tiglis, lėkštelė) uždengti porcelenos dangčiu ar laikrodžių stiklu. Pagaliau, visas mišinys filtruojamas ir liekanos ant filtro gerai perplaunamos vandeniu.

Filtratas.— Anionų daugelis (natrio druskos).

Nuosėdos.— Sodos nesuardyta substancija ir metalų karbonatai event. oksidai, hidroksidai, pagaliau, natrio stibiatas.

§ **871.** § 870 filtrato viena dalis neutralizuojama prask. sieros rūgštimi ir suvartojama rūgštims bei anionams (išskiriant anglies, sieros rūgštį) aptikti, o kitos dalys neutralizuojamos prask. azoto rūgštimi ar acto rūgštimi ir suvartojamos sieros rūgščiai ir kai kurioms kitoms rūgštims aptikti. Kai nėra pavojaus del lakių rūgščių, patartina sodos viralą iš pradžių silpnai parūgštinti, paskui pavirinti (kad išsiskirtų anglies rūgštis), o pagaliau neutralizuoti natrio šarmais.

§ 870 nuosėdose gali likti nesuardytos § 867 pažymėtos netirpios substancijos, toliau, fosfatų dalis (žiūr. § 688 (iii) pastabą) ir, be to, metalų karbonatai, oksidai, hidroksidai, natrio stibiatas. Esantieji čia anoniai (rūgštys) reikia tirti atskirų reakcijų keliu.

§ **872.** Virinant su soda tiriamąją substanciją, metalų daugelis išeina į nuosėdas karbonatų, oksidų, hidroksidų pavidalu. Taigi, tiriamame tirpale nebeliks tokių metalų, kurie galėtų duoti nuosėdų, kai paskui, anionų beieškant, bus veikiama įvairiais reagentais*); nebeliks tiriamame tirpale ir spalvotų kationų, kurie galėtų kliudyti, anionų beieškant, spalvotoms reakcijoms ir t. t.

Antra vertus, virinant su soda tiriamąją substanciją, pereina į tirpalą tokie anionai (nors ir iš dalies), kurie buvo netirpių junginių pavidalu ($PbSO_4$, $BaSO_4$, $SrSO_4$ ir t.t.); taigi, čia yra lengviausias būdas anionų tirpalui paruošti.

Pastaba.— (i) Anglies rūgštis turi būti aptikta atskiroj, t. y. ne sodos viralo, porcijoj.

(ii) Tam tikroms rūgščių kombinacijoms esant, tiria ne sodos viralą, bet vandeninį ekstraktą arba azoto rūgšties (event. sieros rūgšties) ekstraktą.

§ **873.** Pavartojus virinimo su soda operaciją, gali susidaryti tam tikrų komplikacijų.

(i) Pranyksta vienos rūšies anionai ir atsiranda naujos rūšies anionų. Taip, antai: iš hipochlorito pasidaro chlorido, chlorato; iš silicio heksafluorido pasidaro silikato ir fluorido, iš palaidos sieros**) pasidaro tiosulfato, sulfido, iš sulfito pasidaro sulfato (oro oksigeno poveikiu) ir t. t.

(ii) Duodasi oksiduojami sulfidai, sulfitai, nitritai, jodidai, geležies(II) heksacianidai, arsenitai ir t.t., jei tiriamojoj substancijoj būtų tam tikrų oksidatorių. Antra vertus, tokie, antai, anionai, kaip chromatai, geležies(III) heksacianidai, permanganatai ir t t. duodasi redukuojami, jei tiriamoj substancijoj būtų tam tikrų reduktorių.

*) Taip, antai, jei būtų tiesioginiu keliu tirta pagamintas vandeninis ekstraktas, tai galėtų susidaryti nuosėdų nuo druskos rūgšties (jei tik būtų sidabro, gyvsidabrio(I) junginių), nuo sieros rūgšties (jei tik būtų švino, bario, stroncio junginių) ir t. t.

**) Palaida siera reikalinga pirmiau pašalinti, veikiant sausą substanciją benzolu.

Pastaba.— Ypač pigiai duodasi čia redukuojami permanganatas, hipochloritas, geležies(III) heksacianidas, o chromatai — jei būtų sulfido, arsenito, geležies(II), alavo(II); vis delto geležies(III), heksacianido ir chromato dažnai dar lieka tiek, kiek reikalinga identifikacijos reakcijoms. Antra vertus, sulfidas, sulfitas, nitritas, jodidas duodasi oksiduojami tik tuomet, kai bus hipochlorito, geležies(III) heksacianido, permanganato; sulfidas duodasi oksiduojamas ir chromato Chloratas, nitritas, nitratas virinimo su soda metu dažniausia lieka sveiki.

(iii) Neutralizuojant sodos viralą rūgštimi gali atsirasti nuosėdų. Tai atsitinka del įvairių priežasčių. Taip, antai:

a) sodos poveikiu galėjo ištirpti aliuminio, cinko (aliuminatų, cinkatų pavidalu), galėjo ištirpti ir kitų metalų;

b) sodos poveikiu galėjo ištirpti kompleksiniai cianidai, tartratai ir kiti junginiai.

Tokiais atvejais arba tiesiog nufiltruoja pasidarusias neutralizacijos metu nuosėdas (aliuminio, cinko, vario ir kitų oksidai, hidroksidai), arba iš visa nevartoja sodos viralo, o tam tikrų anionų ieško, pašalinę pirmiau kenksmingus kationus dihidrosulfidu-H_2S ar amonio sulfidu-$[NH_4]_2S$. Bendrų taisyklių čia nėra, kadangi visa pareina nuo kationų bei anionų kombinacijų rūšies.

Atominiai svoriai
1929 metams.

Eilės numeris ir pavadinimas	Ženklas	Atom. svoris	Eilės numeris ir pavadinimas	Ženklas	Atom. svoris
50. Alavas . . .	Sn	118,70	54. Ksenonas . .	X	130,2
13. Aliuminis . .	Al	26,97	57. Lantanas . .	La	138,90
6. Anglis . . .	C	12,000	3. Litis	Li	6,940
18. Argonas . . .	Ar	39,94	71. Lutecis . . .	Lu	175,0
33. Arsenikas . .	As	74,96	12. Magnis . . .	Mg	24,32
79. Auksas . . .	Au	197,2	25. Manganas . .	Mn	54,93
7. Azotas . . .	N	14,008	42. Molibdenas .	Mo	96,0
56. Baris	Ba	137,36	11. Natris	Na	22,997
4. Berilis	Be	9,02	60. Neodimas . .	Nd	144,27
83. Bismutas . .	Bi	209,00	10. Neonas . . .	Ne	20,18
5. Boras	B	10,82	28. Nikelis . . .	Ni	58,69
35. Bromas . . .	Br	79,916	41. Niobis	Nb	93,5
58. Ceris	Ce	140,13	8. Oksigenas . .	O	16,000
55. Cezis	Cs	132,81	76. Osmis	Os	190,9
17. Chloras . . .	Cl	35,457	46. Paladis . . .	Pd	106,7
24. Chromas . .	Cr	52,01	78. Platina . . .	Pt	195,23
30. Cinkas . . .	Zn	65,38	59. Praseodimis .	Pr	140,92
40. Cirkonis . . .	Zr	91,22	88. Radis	Ra	225,97
66. Disprozis . .	Dy	162,46	75. Renis	Re	189
86. Emanacija . .	Em	222	45. Rodis	Rh	102,9
68. Erbis	Er	167,64	37. Rubidis . . .	Rb	85,45
63. Europis . . .	Eu	152,0	44. Rutenis . . .	Ru	101,7
9. Fluoras . . .	F	19,00	62. Samaris . . .	Sm	150,43
15. Fosforas . . .	P	31,02	34. Selenis . . .	Se	79,2
64. Gadolinis . .	Gd	157,3	47. Sidabras . . .	Ag	107,880
31. Galis	Ga	69,72	16. Siera	S	32,06
26. Geležis . . .	Fe	55,84	14. Silicis	Si	28,06
32. Germanis . .	Ge	72,60	21. Skandis . . .	Sc	45,10
80. Gyvsidabris .	Hg	200,61	51. Stibis	Sb	121,76
72. Hafnis	Hf	178,6	38. Stroncis . . .	Sr	87,63
2. Helis	He	4,002	82. Švinas . . .	Pb	207,21
1. Hidrogenas .	H	1,008	81. Talis	Tl	204,39
67. Holmis . . .	Ho	163,5	73. Tantalas . . .	Ta	181,5
49. Indis	In	114,8	52. Teluris . . .	Te	127,5
77. Iridis	Ir	193,1	65. Terbis	Tb	159,2
70. Iterbis	Yb	173,5	22. Titanis . . .	Ti	47,90
39. Itris	Y	88,93	90. Toris	Th	232,12
53. Jodas	J	126,93	69. Tulis	Tu	169,4
48. Kadmis . . .	Cd	112,41	92. Uranis	U	238,14
20. Kalcis	Ca	40,07	23. Vanadis . . .	V	50,95
19. Kalis	K	89,104	29. Varis	Cu	63,57
27. Kobaltas . . .	Co	58,94	74. Volframas . .	W	184,0
36. Kriptonas . .	Kr	82,9			

Periodinė elementų sistema.

Periodo eilė ir elementų skaičius	Eilės	Grupė I a	Grupė I b	Grupė II a	Grupė II b	Grupė III a	Grupė III b	Grupė IV a	Grupė IV b	Grupė V a	Grupė V b	Grupė VI a	Grupė VI b	Grupė VII a	Grupė VII b	Grupė VIII	Grupė O
I $2=2\times1^2$	1	1 H 1,008															2 He 4,00
II $8=2\times2^2$	2	3 Li 6,94		4 Be 9,02		5 B 10,82			6 C 12,00		7 N 14,008		8 O 16,000		9 F 19,00		10 Ne 20,2
III $8=2\times2^2$	3	11 Na 23,00		12 Mg 24,32		13 Al 26,97			14 Si 28,06		15 P 31,02		16 S 32,06		17 Cl 35,46		18 Ar 39,94
IV $18=2\times3^2$	4	19 K 39,10		20 Ca 40,07		21 Sc 45,10		22 Ti 47,90		23 V 51,0		24 Cr 52,01		25 Mn 54,93		26 Fe 27 Co 28 Ni 55,84 58,94 58,69	
	5		29 Cu 63,57		30 Zn 65,38		31 Ga 69,72		32 Ge 72,60		33 As 74,96		34 Se 79,2		35 Br 79,92		36 Kr 82,9
V $18=2\times3^2$	6	37 Rb 85,5		38 Sr 87,6		39 Y 88,9		40 Zr 91,2		41 Nb 93,5		42 Mo 96,0		43 Ma		44 Ru 45 Rh 46 Pd 101,7 102,9 106,7	
	7		47 Ag 107,88		48 Cd 112,4		49 In 114,8		50 Sn 118,7		51 Sb 121,8		52 Te 127,5		53 J 126,93		54 X 130,2
VI $32=2\times4^2$	8	55 Cs 132,8		56 Ba 137,4		57 La 138,9											
	9					58—71 Ret. žem.*)		72 Hf 178,6		73 Ta 181,5		74 W 184,0		75 Re (189)		76 Os 77 Ir 78 Pt 190,9 193,1 195,2	
	10		79 Au 197,2		80 Hg 200,6		81 Tl 204,4		82 Pb 207,2		83 Bi 209,0		84 Po (210,0)		85—		86 Em (222)
VII	11	87 —		88 Ra 226,0		89 Ac (227)		90 Th 232,1		91 Pa (231)		92 U 238,1					

*) Retosios žemės.

58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Il	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tu	70 Yb	71 Lu
140,1	140,9	144,3	—	150,4	152,0	157,3	159,2	162,5	163,5	167,7	169,4	173,5	175,0

E R R A T A.

Pusl.	Eilutė	Išspausdinta	Turi būti
3	4—5 iš virš.	dvivalentės	divalentės
7	15 iš virš.	, kitais sakant,	, kitaip sakant,
12	1 iš apač.	= 0,07472 gr.	=0,00136 gr.
12	2 „	= 0,07413	=0,00135
23	13 „	, einančią iš amonio chlorido,	, einančių iš amonio chlorido,
40	10 „	= 2	= 0
40	19 „	Valentingumas skaičiaus	Valentingumo skaičiaus
44	10 „	palaido nidro -	palaido hidro-
44	4 „	metalo varį	metalinį varį
62	11 iš virš.	§ 52, c), (ii);	§ 51, c), (ii);
62	12 „	(žiūr. § 52, c), (iii)).	(žiūr. § 51, c), (iii))
66	4 „	atakume	atokume
72	7 „	oksulato	oksalato
72	2 iš apač.	mobildeno	molibdeno
73	19 iš virš.	mėly-	mė-
77	5 „	Su	Sn
78	8 „	natrio bichromato	natrio dichromato
98	12 „	$[Ag_2(S_2O_3)_3)]Na_4$	$[Ag_3(S_2O_3)_4]Na_5$
106	13 iš virš.	$+SnCl_2$	$+Sn(NO_3)_2$
109	18 iš apač.	$2Hg^{+}$	Hg_2^{++}
110	21 iš virš.	$(Hg)NO_3)_2$ pavidalu	($Hg(NO_3)_2$ pavidalu)
111	3 iš apač.	su keleta	su keletu
131	1 iš virš.	$As_2S_3 = 3[NH_4]S= = 2[NH_4]_3AsS_3$	$As_2S_3+3[NH_4]_2S= = 2[NH_4]_3AsS_3$
133	17 iš apač.	fosfatą - $Mg[NH_4]AsO_4$:	arsenatą - $Mg[NH_4]AsO_4$:
135	18 „	$Zn+NaOH=ZnO_2HNa+H$,	$Zn+NaOH+H_2O= =ZnO_2HNa+2H$,
135	5 „	SbH_3 liepsną	AsH_3 liepsną
135	19 iš virš.	ir $6H+As_2O_3= = 2AsH_3\uparrow+3H_2O$;	$12H+As_2O_3=2AsH_3\uparrow+3H_2O$;
140	15 iš apač.	arsenatą-$[NH_4]_3[(Mo_3)_{12}PO_4]$	fosfatą-$[NH_4]_3[(MoO_3)_{12}PO_4]$
143	16 „	kostuvėliu	koštuvėliu
147	10 „	alavo(II) sulfatas - $SnSO_2$	alavo(II) sulfatas - $SnSO_4$

Pusl.	Eilutė	Išspausdinta	Turi būti
150	7 iš virš.	$+H_2S$	$+2H_2S$
151	11 iš apač.	$K_2C_2C_4$	$K_2C_2O_4$
152	18 iš virš.	tiosulfato - $Na2SnO_3$,	tiosulfato - $Na_2S_2O_3$,
153	15 „	stanatoa - N_2SnO_5,	stanato - Na_2SnO_3
159	1 iš apač.	$[Cu(_3NH)_4]Cl2.2H_2O$,	$[Cu(NH_3)_4]Cl_2,2H_2O$,
160	15 „	$+K_2SO_4$,	$+2K_2SO_4$,
174	20 „	As_2As_3	As_2S_3
181	23 iš virš.	SrS_4O	$SrSO_4$
181	17 „	$[NH_4]_2SnS_3,[NH_4]AuS_2$.	$[NH_4]_2SnS_3$.
187	7 „	pėdsakus, kurios	pėdsakus, kurie
189	6 iš apač.	hidrosulfidas-$[NH_4]_2S$	amonio sulfidas - $[NH_4]_2S$
195	6 „	tetracianidui	tetrarodanidui (arba tetratiocianatui)
196	12 iš apač.	Mn, Ni, Cr	Mn, Ni, Co
209	1 iš virš.	(i) Ore pabūvęs	(ii) Ore pabuvęs
210	9 iš apač.	pabūvusios	pabuvusios
212	17 iš virš.	$5Pb(NO_3)_2$	$3Pb(NO_3)_2$
212	12 „	švino 2-oksido	švino 2-oksidu
219	15 iš apač.	ilganiui	ilgainiui
226	11 „	paveiktos amoniako	paveiktos natrio hidrofosfato ir amoniako
229	8 iš virš.	CNS	$[NH_4]CNS$
272	4 ir 8 „	amoniako karbonato	amonio karbonato
273	9 „	Kalcio chromato	Kalio chromato
275	8 „	bario karbonatas	stroncio karbonatas
278	14—15 iš virš.	Sausas kalcio nitratas - $Ca(NO_3)_2$ (bet ne kalcio chloridas - $CaCl_2$)	Sausas stroncio nitratas - $Sr(NO_3)_2$ bet ne stroncio chloridas. $SrCl_2$)
281	16 iš apač.	$(SrCO_4)$	$(SrCrO_4)$
282	9 iš virš.	kalcio dichromato	kalio dichromato
307	17 iš apač.	didesnė, kaip 0,001.	didesnė, kaip 0,001, vadinasi bent kiek didesni ličio kiekiai reikalinga čia pašalinti; tai galima, pavyzdžiui, atlikti, suleidžiant dirbamąjį tirpalą su amoniako ir amonio fluorido mišiniu, o paskui su alkoholiu—litis išeina nuosėdomis.
328	2 iš virš.	$C_4O_6^{--}$	$C_4H_4O_6^{--}$
328	10 „	$\overset{++}{Ca}$,	$\overset{++}{Ca}$
328	12 „	$S_2O_3^{--}$	$S_2O_8^{--}$

Pusl.	Eilutė	Išspausdinta	Turi būti
343	1 iš virš.	nitritas	nitritai
350	17 iš virš.	koncentracijos*)	koncentracijos **)
351	virš. pag.	Dihidronitritas-HNO_2,nitritai.	Dihidrosulfidas-H_2S,sulfidai
368	10 iš apač.	C_4O_6	$C_4H_4O_6$
368	8 iš virš.	tiosulfitas	sulfitas
383	5 iš apač.	$[NH_4]_3[PO_4.12MO_3]$	$[NH_4]_3[PO_4.12MoO_3]$
384	2 „	garai	gerai
384	9 iš virš.	$[NH_4]_3[PO_4.12MsO_3]$	$[NH_4]_3[PO_4.12MoO_3]$
385	2 „	geležis, manganas, chromo rūgštis kliudo	geležis, manganas, chromo rūgštis, boro rūgštis, tirpūs silikatai kliudo
385	6 iš apač.	$(Ba)PO_3)_2)$,	$(Ba(PO_3)_2)$,
390	7 iš virš.	BaSiF	$BaSiF_6$
428	6 iš apač.	heksaciando	heksacianido
434	17 iš „	$HClO_4$	$KClO_4$
437	17 iš virš.	$Ca(JO_3)_2$	$Ba(JO_3)_2$
447	1 „	pagrindinai	pagrindingai

INDEKSAS.

(Skaitmenimis pažymėti puslapiai).